

QE
1
M125

ACTA GEOLOGICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

236

REDIGIT
SZÁDECZKY-KARDOSS E.

TOMUS III



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST, 1955

ACTA GEOL. HUNG.

ACTA GEOLOGICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

REDIGIT
SZÁDECZKY-KARDOSS E

TOMUS III

FASCICULI 1-3



MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
BUDAPEST, 1955

ACTA GEOL. HUNG.

ACTA GEOLOGICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY U. 21

Az *Acta Geologica* orosz, francia, német és angol nyelven közöl értekezéseket a földtan és rokon tudományok köréből.

Az *Acta Geologica* változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, több füzet alkot évenként egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok, géppel írva, a következő címre küldendők:

Acta Geologica, Budapest, 62. Postafiók 440.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az *Acta Geologica* előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az «Akadémiai Kiadó»-nál (Budapest, V., Alkotmány-utca 21. Bankszámla 04-878-111-46), a külföld számára pedig a «Kultúra» Könyv- és Hírlap-Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Sztálin-út 12. Bankszámla: 43-790-057-181 sz.), vagy külföldi képviselőinél és bizományosainál.

»*Acta Geologica*« публикует научные статьи из области геологических наук на русском, французском, английском и немецком языках.

»*Acta Geologica*« выходит отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют ежегодно один том.

Предназначенные для публикации рукописи (в напечатанном на машинке виде) следует направлять по адресу:

Acta Geologica, Budapest, 62. Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена »*Acta Geologica*« — 110 форинтов за том. Заказы предприятие по внешней торговле книг и газет »Kultúra« (Budapest, VI., Sztálin út 2. Текущий счёт № 43-790-057-181), или его заграничные представительства и уполномоченные.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО БОКСИТОВЫМ МЕСТОРОЖДЕНИЯМ ЮГО-ЗАПАДНОГО БАКОНЯ (ВЕНГРИЯ)*

ДЬ. БАРДОШШИ

СОВЕТСКО-ВЕНГЕРСКОЕ А. О. «МАСОБАЛ»

В юго-западной части гор Баконь различают три бокситоносных района: халимбинский, сёцский и ньирадский.

Халимбинский район характеризуется развитием больших пластообразных залежей бокситов. В противоположность халимбинскому, в ньирадском районе преобладают мелкие, линзообразные разобщенные между собой рудные залежи, рассеянные по всему району. По своей морфологии и условиям залегания бокситы сёцкого района занимают промежуточное положение, т. е. являются переходными между упомянутыми выше рудными типами халимбинского и ньирадского районов (см. рис. 1).

Геологическое строение указанных выше районов довольно простое и однообразное.

В кровле бокситовых залежей везде залегают нижне-эоценовые образования, представленные сверху вниз милиолиновыми известняками и мергелями.

Содержащийся в глинах пирит чаще всего образует небольшие гнезда, реже встречается в единичных рассеянных зернах. Размер гнезд пирита колеблется в пределах 1—8 см. Местами углистые глины контактируют с бокситами. В других местах они сменяются пестрыми глинами. Пестрые глины часто содержат мелкие обломки бокситового материала и прослойки перемытого боксита.

В северной части халимбинского района, в кровле бокситового тела залегают верхне-меловые отложения, которые кверху переходят в вышеупомянутые эоценовые образования.

Верхне-меловые образования состоят из углистых глин, переслаивающихся с тонкими пластами угля, конгломерата и пестрого мергеля. Последние также часто содержат обломки перемытого бокситового материала и пизолиты.

Граница между кровлей и бокситовыми залежами в большинстве случаев резкая. Исключением является халимбинский район, где в несколь-

*Доклад, прочитанный на сессии Венгерского Геологического Общества 7. VII. 1954 г.

ких местах наблюдались постепенные переходы серых пиритизированных бокситов в углистые глины нижнего эоцена. Общее строение бокситовых рудных залежей халимбинского района изображено на рисунке 2.

На рисунке № 2 изображено рудное тело 10-ти м мощности. Показанные на рисунке отдельные характерные типы бокситов даны в размерах, соответствующих частоте их встречи, и выражены горизонтальной шкалой разреза.

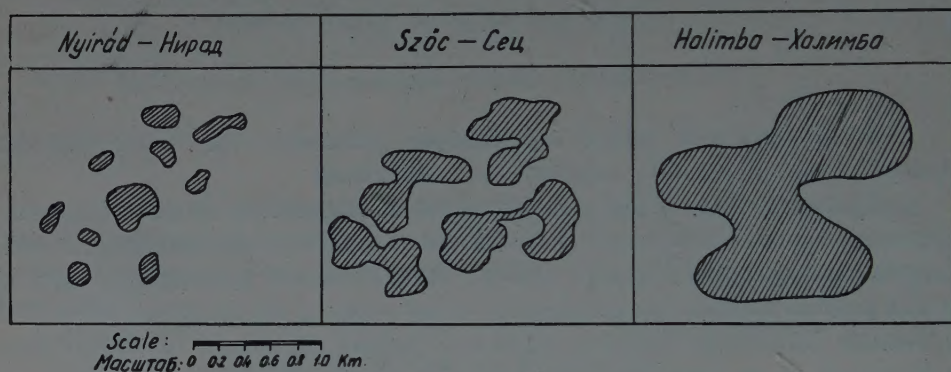


Рис. 1. Типы месторождений югозападной части гор Баконь
Fig. 1. — Types of Bedding of the SW Bakony

Как видно из рисунка, показанное на нем рудное тело подразделяется на 3 зоны: верхнюю, среднюю и нижнюю.

Мощность верхней зоны — 1 м, средней — 5—10 м, нижней — 0,5—3 м.

Ниже приводится краткое описание отдельных зон:

1. Верхняя зона

Самым характерным типом боксита верхней зоны является серый пиритизированный, содержащий пизолиты боксит, причем степень пиритизации пизолитов заметно увеличивается. Серый боксит часто пронизан небольшими (0,1—1 мм) вертикальными трубообразными пустотами, представляющими, по всей вероятности, сохранившиеся вместилища корней отмерших растений.

В отдельных местах пиритизированный боксит верхних горизонтов, будучи насыщен водой, подвергается химическому выветриванию. В нижних частях пиритизированных бокситов в этих местах встречаются вторичные продукты выветривания, представленные небольшими плитками кристаллов мелантерита ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

В одних местах серый пиритизированный боксит составляет всю верхнюю зону рудных тел. В других он заменяется различной твердости оранжевым бокситом с небольшим количеством пизолитов.

Как и для серого боксита, так и для него очень характерными являются цилиндрические пустоты размером в 0,1—0,3 мм, пересекающие боксит в вертикальном направлении.

На контакте оранжевого боксита с кровлей иногда встречаются гнезда белого сульфатизированного боксита. Размер таких гнезд колеблется в пределах 4—8 см.

В нижней части оранжевого боксита часто встречаются темно-красные и весьма твердые гнезда железистого боксита, размер гнезд колеблется в пределах 5—15 см.

В некоторых местах, в нижней части верхней зоны встречается более твердый фиолетовый боксит, содержащий темно-бурые пизолиты. От средней верхняя зона бокситов отделяется темно-коричневой железистой коркой, мощность которой колеблется в пределах 5—50 см. Местами эта корка отсутствует.

Средняя зона

Первые 2—4 м средней зоны представлены коричнево-красным бокситом с желтыми пятнами, которые, вытягиваясь в одном направлении, образуют небольшие жилки. Направление жилок преимущественно вертикальное, реже наклонное.

Размер и количество таких жилок, по мере увеличения мощности бокситового слоя, постепенно уменьшается и, наконец, с глубиной они полностью исчезают.

В середине жилок часто встречаются цилиндрические пустоты диаметром в 0,05—1,0 мм.

Для коричнево-красного боксита характерно также присутствие значительного количества коричнево-черных пизолитов, особенно в нижней части слоя, где боксит почти полностью состоит из пизолитов. Строение пизолитов концентрическое, размер колеблется в пределах 1—3 мм.

Описанный выше коричнево-красный боксит с глубиной сменяется 3—8 м-й зоной таких же коричнево-красных бокситов, но без видимых желтых пятен и жилок, причем встречаются как маркированные, так и не маркированные разновидности этого боксита. Обе разновидности коричнево-красных бокситов значительно тверже, чем вышележащие бокситы. Содержание пизолитов в них различное — местами незначительное, а местами весьма значительное.

Нижняя зона

Она расположена под средней зоной, переход средней зоны в нижнюю постепенный. Нижняя зона сложена, в основном, мягкими и маркированными коричневыми глинистыми бокситами. Пизолиты в нем встречаются только в очень незначительном количестве.

В нижней части зоны, вблизи подошвы в боксите встречаются включения доломита или дахштейнового известняка.

В некоторых местах преобладающий в составе зоны коричневый глинистый боксит сменяется желтовато-белым, желтым, светло-розовым и другими светлыми разновидностями бокситов, без видимых пизолитов. Структура таких бокситов пелитовая, излом — раковистый.

От оранжевых и фиолетовых бокситов верхней зоны, они отличаются отсутствием цилиндрических вертикальных пустот, которые так характерны для всех разновидностей бокситов верхней зоны.

От подошвы доломитов, бокситы нижней зоны отделены небольшим пропластком желтой бокситовой глины. Мощность пропластка бокситовой глины колеблется в пределах 2—15 см. Внешне бокситовая глина мягкая, пластичная и местами содержит мелкие обломки подошвенного доломита или известняка.

Подошва

Подошва рудных тел бокситовых месторождений гор Баконь представлена верхне-триасовыми карбонатными породами, главным образом доломитами, реже дахштейновым известняком. Поверхность подошвы крайне неровная, закарстованная, вследствие чего имеет место частая смена небольших высоких и крутых пиков, такими же по размеру глубокими котловинами и карманообразными долинами.

На контакте с бокситами доломиты подошвы обычно сильно выветрены и превращены в мелкий доломит и доломитовую брекчию.

Мощность выветренного слоя доломита колеблется в пределах 0,1—3 м. В дахштейновом известняке также имеется верхний выветрелый слой, но значение его меньше, чем доломита.

Внешне породы подошвы в большинстве своем светлосерые или серо-фиолетовые, хотя под бокситом часто встречаются розовые и красноватые оттенки.

Химический состав боксита

Для установления среднего химического состава отдельных выделенных выше типов боксита автором было обработано около 5000 рядовых химанализов, 300 полных химанализов и 20 спектральных анализов.

Кроме установления среднего состава отдельных типов боксита были подсчитаны также и изменения в их составе отдельных компонентов.

Средний химический состав отдельных типов бокситов, а также кровли и почвы бокситовых залежей изображен на диаграмме № 1.

Таблица 1. Результаты химанализов
Table 1. Results of analyses

№ по- роды	Наименование пород	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Потеря прокали- вания Heating loss	CO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O } K ₂ O }	MnO ₂	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	SO ₃	S	F	Index number	Name of rock
2	Серая пиритизированная глина	15,0—25,0	30,0—55,0	8,0—25,0	0,9—1,5	10,0—27,0	0,3—2,0	0,5—4,0	0,02—0,5	0,2—2,5	0,05—0,1	0,02—0,06	0,02—0,10	0,03—0,8	4,0—9,0	8,0—17,0	0,05—0,1	2.	Coaly clay (pyritic)
3	Пестрая глина	24,0—35,0	30,0—45,0	15,0—25,0	1,0—2,0	12,0—17,0	0,3—0,6	0,3—2,5	0,05—0,1	—	0,04—0,12	0,02—0,04	0,05—0,10	0,03—0,7	0,1—0,5	0,3—0,8	0,08—0,11	3.	Motley clay
4	Серый пиритизированный боксит	34,0—41,0	4,0—15,0	20,0—27,0	1,4—2,8	22,0—30,0	следы trace	0,02—0,44	0,02—0,2	0,02—0,06	0,002—0,03	0,03—0,05	0,05—0,10	0,02—0,08	34,0—41,0	—	0,08—0,11	4.	Grey pyritic bauxite
5	Оранжевый боксит	30,0—50,0	5,0—30,0	13,0—23,0	2,4—4,0	13,0—18,0	0,3—0,5	0,1—1,5	0,0—0,09	—	0,002—0,09	0,02—0,06	0,06—0,14	0,08—0,6	0,2—1,5	0,2—0,5	0,09—0,12	5.	Orange bauxite
6	Белые сульфатные гнезда	34,0—36,0	27,0—30,0	1,0—6,0	1,0—2,8	23,0—30,0	0,3—0,5	0,2—0,4	0,00	—	0,06—0,1	0,03—0,04	0,06—0,08	0,07—0,09	10,0—15,0	0,6—0,7	—	6.	White sulphatic nodes
7	Темнокрасные железистые гнезда	10,0—15,0	20,0—25,0	45,0—50,0	2,0—4,0	9,0—11,0	0,4—0,5	0,1—0,3	0,00	—	0,07—0,09	0,01—0,03	0,03—0,05	0,09—0,15	0,03—0,05	0,1—0,3	—	7.	Rust-red ferrous nodes
8	Фиолетовый боксит	35,0—40,0	5,0—15,0	23,0—28,0	2,1—2,8	20,0—23,0	—	0,2—1,0	0,00	—	0,002—0,02	—	0,1—0,14	0,07—0,11	0,0—0,3	—	0,05—0,12	8.	Violet bauxite
9	Темнокрасная железистая кора	20,0—25,0	3,0—6,0	50,0—55,0	2,4—2,8	15,0—19,0	—	0,1—0,3	0,01—0,03	—	0,002—0,02	—	0,1—0,16	0,1—0,2	0,2—0,4	—	—	9.	Rust-brown ferrous crust
10	Коричнево-красный боксит с желтыми пятнами	54,0—62,0	1,0—4,0	21,0—26,0	2,4—4,0	10,0—14,0	0,2—0,4	0,05—0,8	0,0—0,1	0,05—0,15	0,002—0,5	0,04—0,1	0,09—0,15	0,02—0,3	0,1—0,5	0,05—0,2	0,08—0,12	10.	Rust-red bauxite with yellow spots
11	Коричнево-красный пизолитовый боксит ...	30,0—35,0	5,0—10,0	45,0—55,0	1,5—1,8	7,0—11,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11.	Rust-red pisolithic bauxite
12	Коричнево-красный боксит	50,0—60,0	3,0—15,0	19,0—25,0	1,9—3,2	12,0—16,0	0,2—0,3	0,05—0,5	0,0—0,1	0,04—0,12	0,002—0,4	0,03—0,09	0,09—0,15	0,04—0,4	0,1—0,4	0,05—0,1	0,08—0,12	12.	Rust-red bauxite
13	Коричнево-красный глинистый боксит	38,0—48,0	15,0—30,0	11,0—20,0	1,5—2,0	13,0—18,0	0,1—0,3	0,03—0,3	0,02—0,09	—	0,06—0,2	0,03—0,08	0,06—0,10	0,1—0,5	0,1—0,3	0,1—0,2	0,08—0,12	13.	Rust-red argillaceous bauxite
14	Светлый глинистый боксит	38,0—46,0	31,0—38,0	2,0—10,0	1,3—1,8	13,0—18,0	0,3—0,5	0,05—0,4	0,03—0,1	—	0,06—0,09	0,03—0,06	0,08—0,11	0,05—0,45	0,2—0,5	0,4—0,8	0,06—0,10	14.	Light-coloured argillaceous bauxite
15	Желтая бокситовая глина	20,0—33,0	35,0—50,0	10,0—22,0	1,0—1,5	10,0—15,0	0,3—1,5	0,1—10,0	0,05—2,5	—	0,02—0,15	0,03—0,07	0,05—0,10	0,05—0,45	0,1—1,1	0,05—0,4	0,00	15.	Ochre yellow bauxitic clay
16	Выветренный доломит	3,0—10,0	2,0—7,0	2,0—20,0	0,05—0,6	30,0—40,0	10,0—25,0	20,0—28,0	9,0—13,0	—	0,02—0,40	—	0,01—0,05	0,02—0,05	0,1—5,0	—	0,00	16.	Weathered dolomite
18	Плотный доломит	0,05—1,0	0,1—1,2	0,8—3,4	0,00	40,0—45,0	30,0—40,0	30,0—40,0	10,0—20,0	0,0—0,1	0,0—0,06	—	0,001—0,01	0,007—0,03	0,01—3,0	—	0,00	18.	Fresh massive dolomite

Объяснение обозначения: — = не определено
Explanation of sign: — = has not been determined

Средние данные химических и спектральных анализов бокситов приведены в таблицах №№ 1 и 2 (см. таблицы).

Так как в описываемом районе преобладает моногидратная разновидность боксита, приведенная выше диаграмма и таблицы качественного состава бокситов составлены в расчете на моногидратные бокситы, отличающиеся от тригидратных содержанием в них Al_2O_3 и гидроскопической влаги.

Исключением являются бокситы сёцкого района, где преобладают тригидратные разновидности бокситов.

При анализе диаграммы видно, что изменение компонентов в бокситах средней зоны происходит постепенно и равномерно.

В верхней и нижней зонах эти изменения, в противоположность средней зоне, происходят резко и неравномерно.

Резкая и неравномерная смена химического состава бокситов средней и нижней зоны, по всей вероятности, объясняется сложностью химических

Таблица 2 Результаты спектральных анализов
Table 2 Results of spectral analyses

Компоненты	Серый пиритизированный боксит (верх. зона) Grey pyritic bauxite (upper zone)	Коричнево-красный боксит с желтыми пятнами (ср. зона) Rust-red bauxite with yellow spots (middle zone)	Коричнево-красный боксит (ср. зона) Rust-red bauxite (middle zone)	Рудное тело (средний) Average of bauxite body
Components				
	1 образец 1 sample	9 образцов 9 samples	10 образцов 10 samples	20 образцов 20 samples
	%	%	%	%
GeO_2	—	0,00025	0,00017	0,00021
Ga_2O_3 ...	0,0296	0,0219	0,0173	0,02138
ZrO_2	0,059	0,056	0,052	0,054
BeO	0,0007	0,0010	0,0016	0,0012
Ni_2O_3 ...	0,0135	0,0211	0,0431	0,0310
SrO	0,009	0,042	0,074	0,053
Co_2O_3	0,0093	0,0033	0,0082	0,060
Li_2O	0,0130	0,0183	0,0246	0,0208

процессов, которые происходят в этих зонах как в момент их образования, так и при диагенезе бокситов.

В непосредственной кровле рудных тел наблюдается ступенчатое увеличение количества Al_2O_3 , с увеличением которого увеличивается также

количество Fe_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 и MnO_2 . Количество SiO_2 , P_2O_5 , CaO , MgO и CO_2 при этом заметно уменьшается.

Содержание SO_3 изменяется в зависимости от количества присутствующих в кровле бокситовых залежей пиритов.

Наблюдающееся резкое увеличение содержания Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 и Cr_2O_3 на контакте рудных тел с кровлей продолжается примерно до середины оранжевого слоя бокситов верхней зоны, после чего содержание последнего заметно уменьшается.

Минимального своего содержания (20—21%) Al_2O_3 достигает в железистой корке, отделяющей верхнюю зону от нижней.

Аналогично изменяется содержание TiO_2 , MnO_2 , SiO_2 и P_2O_5 .

Содержание Fe_2O_3 , достигающее в сером пиритизированном боксите 20—27%, в середине оранжевого боксита уменьшается до 13—18%, после чего снова заметно увеличивается.

Максимальное количество Fe_2O_3 (50—55%) содержится в упомянутой выше железистой корке.

Максимальное количество серы содержится в сером пиритизированном боксите, где оно достигает 34—41%. В других разновидностях бокситов верхней зоны содержание серы резко уменьшается и не превышает десятых долей процента.

Увеличение содержания V_2O_5 и Cr_2O_3 с глубиной происходит равномерно.

Резкое изменение химического состава бокситов наблюдается на границе средней и нижней зоны, при этом количество Al_2O_3 , TiO_2 и MnO_2 увеличивается, а SiO_2 и Fe_2O_3 уменьшается.

Максимальное содержание Al_2O_3 (57—62%) наблюдается в верхней части средней зоны. С глубиной содержание окиси алюминия постепенно уменьшается. Аналогичные изменения наблюдаются в составе Fe_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Ga_2O_3 и GeO . Содержание SiO_2 , P_2O_5 , Li_2O , SrO , Co_2O_3 , наоборот, увеличивается.

В нижней зоне рудных тел уменьшение количества Al_2O_3 продолжается, и параллельно с ним уменьшается количество компонентов Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , V_2O_5 .

Интересно отметить, что в желтой бокситовой глине и выветренном слое доломита количество Fe_2O_3 , которое в светлых бокситах нижней зоны не превышает 4—6%, снова увеличивается и достигает 15—20%. Аналогично изменяется в нижней зоне содержание MnO_2 и SO_3 . Содержание SiO_2 и P_2O_5 , наоборот, увеличивается и достигает своего максимума в желтой бокситовой глине.

На границе нижней зоны с подошвой снова наблюдаются резкие изменения отдельных компонентов, при этом содержание Al_2O_3 , TiO_2 , V_2O_5 и Li_2O уменьшается, а содержание CaO , MgO и CO_2 увеличивается. Содер-

Таблица 3

Изменения компонентов боксита
Variation of the components of bauxite

	Увели- чение книзу Increasing downwards	Уменьше- ние книзу Decreasing downwards	Минимум в середине Minimum at middle	Максимум в середине Maximum at middle	Максимум в верхней части Maximum in upper part
Непосредственная кровля Immediate cover.....	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ $\text{V}_2\text{O}_5, \text{Fe}_2\text{O}_3$ $\text{MnO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ CaO, MgO CO_2	—	—	SO_3
Рудное тело Верхняя зона Upper zone, bauxite body	$\text{V}_2\text{O}_5, \text{Cr}_2\text{O}_3$	MgO	Fe_2O_3	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ $\text{MnO}_2, \text{SiO}_2$ $\text{P}_2\text{O}_5, \text{CaO}$ CO_2	SO_3
Рудное тело Средняя зона Middle zone bauxite body	$\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ $\text{SrO}, \text{Li}_2\text{O}$ $\text{Ni}_2\text{O}_3, \text{Co}_2\text{O}_3$ BeO	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{V}_2\text{O}_5$ $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2$ $\text{ZrO}_2, \text{Ga}_2\text{O}_3$ GeO_2, CaO MgO, CO_2	—	—	—
Рудное тело Нижняя зона Lower zone bauxite body	$\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ CO_2, MgO SO_3	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ $\text{V}_2\text{O}_5, \text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MnO}_2$ CaO	—	—
Непосредственная подошва Immediate bedrock ...	CaO, MgO CO_2	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ $\text{SiO}_2, \text{P}_2\text{O}_5$ V_2O_5	—	—	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{SO}_3$ MnO_2

жание Fe_2O_3 , MnO_2 и SO_3 в верхней части выветренного слоя доломита значительно больше, чем в нижней зоне рудных тел. В нижней части выветренного слоя доломита количество Fe_2O_3 , MnO_2 и SO_3 заметно уменьшается.

Приведенные выше данные изменения отдельных компонентов в различных зонах рудных тел и в подошве сведены в таблице 3.

Минералогический состав бокситов

Рентгенографические, термодифференциальные и микроминералогические исследования типичных образцов боксита, отработанных автором из различных зон, проводимые лабораториями Будапештского и Веспремского университетов, еще не закончены, и более или менее полные данные в настоящее время имеются только по средней зоне рудных тел отдельных районов.

В свете этих данных минералогический состав средней зоны рудных тел описываемых районов следующий:

	Бемит %	Гидрар- гиллит %	Каолин %	Гематит %	Гетит %
Халимбинский район	30—60	—	2—30	10—30	0—6
Сёцский район	2—7	50—58	4—15	20—24	0—5
Ньирадский район ..	45—70	0—14	3—20	18—25	0—10

По данным одного анализа минералогический состав серого пиритизированного боксита верхней зоны следующий:

Бемит %	Гидрар- гиллит %	Каолин %	Пирит %	Гематит %
21	5	32	35	следы

Пространственно гидраргиллитовая разновидность бокситов в ньирадском районе приурочивается к верхней части средней зоны. В нижней части преобладает бемитовая разновидность.

Установить какую-либо закономерность в изменении минералогического состава рудных тел по мощности пока не удалось, хотя она бесспорно существует. Решение этого вопроса является одной из задач будущих исследований.

Встречающиеся в бокситах железистые минералы чаще всего представлены гематитом, реже гетитом, а в серых сернистых бокситах верхней зоны — пиритом.

Генезис и вторичные изменения бокситов

Так как объем настоящей статьи не позволяет детально останавливаться на освещении этого большого и сложного вопроса о происхождении бокситовых месторождений Венгрии, ниже приводятся только некоторые основные положения, сущность которых сводится к следующему:

Бокситовые месторождения рассматриваемых районов вероятнее всего образовались в прибрежных частях древнего моря.

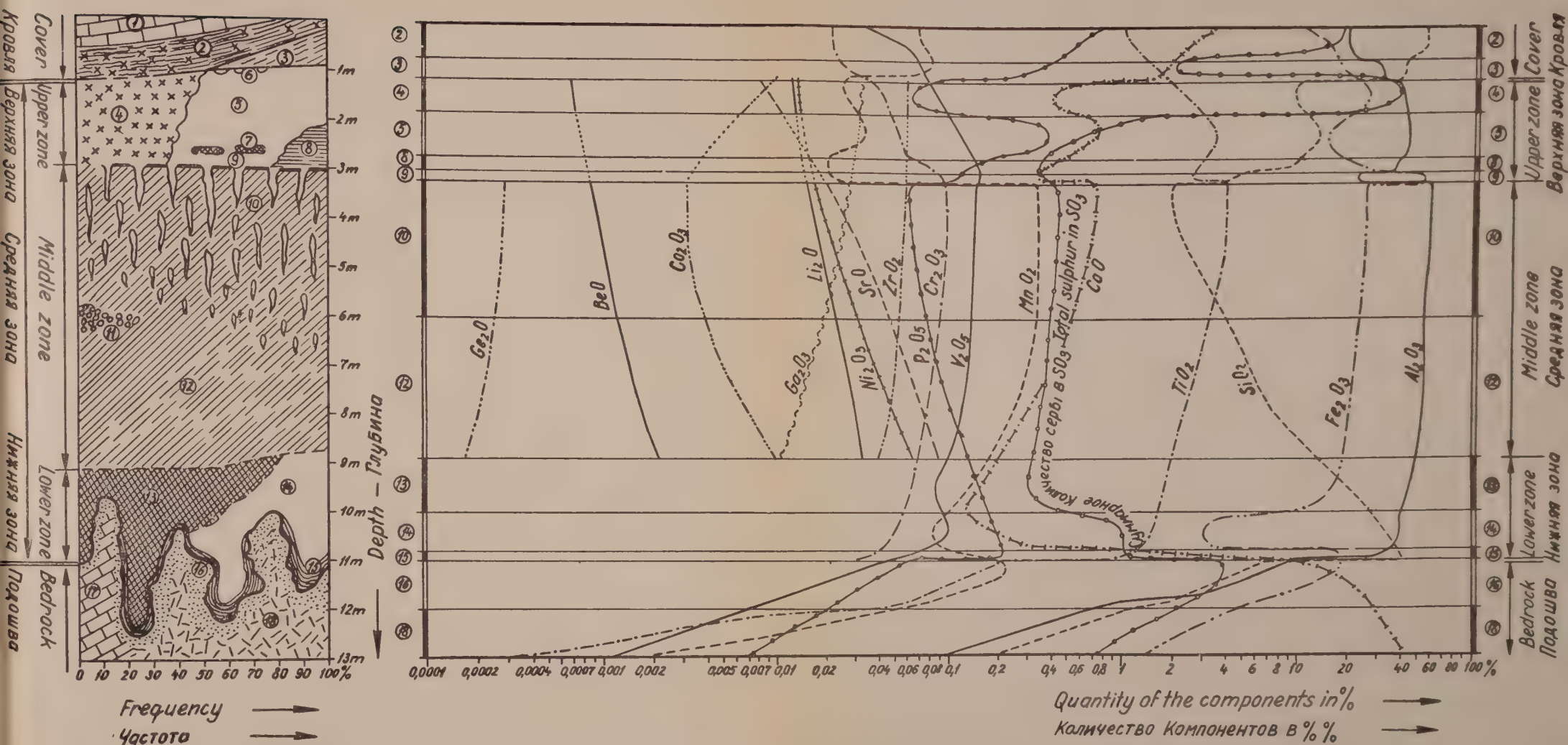


Рис. 2. Условные обозначения:

Fig. 2. Explanation of signs:

- | | |
|---|---|
| 1. Милиолиновый известняк — Miliolinic limestone | 11. Коричнево-красный боксит с пизолитами — Rust-red pisolithic bauxite |
| 2. Углистая пиритизированная глина — Coaly pyritic clay | 12. Коричнево-красный боксит — Rust-red bauxite |
| 3. Пестрая глина — Motley clay | 13. Коричнево-красный глинистый боксит — Rust-red argillaceous bauxite |
| 4. Серый пиритизированный боксит — Grey pyritic bauxite | 14. Светлый глинистый боксит — Light-coloured argillaceous bauxite |
| 5. Оранжевый боксит — Orange-coloured bauxite | 15. Желтая бокситовая глина — Ochre bauxitic clay |
| 6. Белые сульфатные гнезда — Sulphatic white nodes | 16. Выветренный доломит или дахштейновый известняк — Weathered dolomite and Dachstein limestone |
| 7. Темнокрасные железистые гнезда — Rust-brown ferrous nodes | 17. Плотный дахштейновый известняк — Massive Dachstein limestone |
| 8. Фиолетовый боксит — Violet bauxite | 18. Плотный доломит — Massive dolomite |
| 9. Темнокрасная железистая кора — Rust-brown ferrous crust | |
| 10. Коричнево-красный боксит с желтыми пятнами — Rust-red bauxite with yellow spots | |

Исходным первоначально образовавшимся типом боксита был, повидимому, коричнево-красный боксит. Все остальные разновидности бокситов являются его производными и образовались в результате диагенетических и эпигенетических изменений, роль которых в образовании бокситов гораздо больше, чем до сих пор предполагалось.

В период стратиграфического разрыва между отложением бокситов и пород кровли эти изменения сводились, главным образом, к размыву верхних частей рудных тел, особенно в приподнятых частях рельефа, в результате чего от них сохранились только небольшие, приуроченные к наиболее углубленным участкам доломитов линзы.

Размыв и разрушение залежей бокситов после их отложения подтверждаются наличием в составе покрывающих рудные залежи пестрых глин обломков боксита и прослоек перемытого бокситового материала.

Дальнейшие изменения бокситов были связаны с воздействием на них гумусовых кислот, залегающих в кровле болотных отложений, представленных углистыми глинами и пропластками бурого угля.

Детальными химическими исследованиями *Харрашовица* установлено, что при действии гумусовых кислот на породы они выщелачиваются, при этом содержание в их составе железа и алюминия уменьшаются, а содержание кремнекислоты — увеличивается.

Мощность зоны таких изменений достигала 2—3 м.

Нижней границей зоны указанных выше изменений составляет железистый слой, так называемый «ортштейн».

Аналогичные химические изменения происходили в верхних слоях рудных залежей гор Баконь.

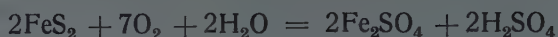
Гумусовые кислоты пород кровли, действуя на рудные залежи, выщелачивали содержащиеся в них железо с последующим его осаждением в нижней части зоны изменения с образованием железистой корки. Сохранившиеся пустоты в верхней зоне, представляющие собою нечто иное, какместилище отмерших корней болотных растений, служили проводниками гумусовых кислот.

С восстановлением железистых соединений на дне болот, что было связано с разложением органических веществ, приводило к образованию серых пиритизированных бокситов.

Это предположение подтверждается локальным распространением, именно наличием пиритизированных бокситов только в тех местах, где над ними залегают серые глины, содержащие значительное количество пирита.

Восстановительные процессы в бокситах были прерваны наступившей вслед за болотными отложениями трансгрессией эоценового моря, за которой последовало постепенное окисление пиритизированных бокситов, которое, согласно произведенным наблюдениям на рудниках, продолжается и в настоящее время.

Происходящее окисление пиритизированных бокситов можно выразить следующей формулой:



Образующаяся при окислении пирита серная кислота растворяет содержащиеся в верхней зоне рудных тел железо и приводит к обесцвечиванию бокситов.

Выщелоченное железо верхней части верхней зоны, частично в виде небольших гнезд отлагается в нижней части этой же зоны, частично на границе верхней и средней зон, в виде железистой корки.

Действие серной кислоты на боксит средней зоны также связано с выщелачиванием железа, но определенным, преимущественно вертикальным направлениям и с образованием пятнистых и полосчатых бокситов.

Для подтверждения вышеизложенного ниже приводятся результаты химического анализа неосветленного и осветленного боксита сёцкого района:

Описание образцов	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ППП.	CaO	MgO	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO ₂	F
Коричнево-красный боксит	45,70	1,27	26,20	2,40	24,16	0,03	0,00	0,13	0,02	0,51	0,0	0,09
Боксит желтых прожилков	65,71	1,98	2,20	3,10	26,74	0,02	0,01	0,10	0,02	0,20	0,0	0,12

Растворенное серной кислотой железо выпадало после достижения доломита, что подтверждается значительным обогащением верхнего выветренного слоя доломитов подошвы окисью железа и SO₃ (см. таблицу № 3).

Изменение остальных компонентов рудных тел также связано с описанными выше процессами, за исключением средней зоны, где эти изменения незначительны и, по-видимому, связаны с первичным их распределением.

При изучении изменений бокситов в нижней зоне необходимо также принять во внимание влияние поступающих из доломитов карстовых вод. Образование светлых бедножелезистых бокситов этой зоны, по-видимому, связано с действием на них карстовых вод. В части технического изучения изменений различных компонентов в бокситах имеется еще много неясностей, и бесспорным является только то, что важнейшим фактором этих изменений были ионные потенциалы и изменение растворимости отдельных компонентов при различных величинах рН.

Более детально эти вопросы могут быть выяснены после проведения соответствующих научно-исследовательских работ, которые в настоящее время проводятся.

ВЫВОДЫ

1. Бокситовые залежи юго-западной части гор Баконь имеют зональное строение. Верхняя зона состоит из преобладающих светлых бокситов и местами из серых пиритизированных бокситов.

Средняя зона, составляющая наибольшую часть рудных тел, сложена коричнево-красным бокситом. В верхней части средней зоны встречаются желтые пятна и жилки.

Нижняя зона представлена глинистыми бокситами коричневой и светло-желтой окраски.

2. Наибольшее содержание Al_2O_3 встречается в верхней части средней зоны. Обработка многочисленных анализов показала закономерное изменение компонентов по отдельным разновидностям рудного тела (см. диаграмму).

3. В халимбинском и нйрадском районах господствующим аллитовым минералом является бемит. В сёцском районе преобладает гидрагиллит, а в глинистых частях рудных тел встречается каолин. Главнейшим минералом железа является гематит, и в меньшем количестве встречается гетит.

В верхней зоне местами в большом количестве встречается пирит.

4. Первичным бокситом является коричнево-красный боксит. Все остальные разновидности бокситов образовались из коричнево-красного в результате диагенетических и эпигенетических изменений. Образование пиритизированного боксита верхней зоны связано с восстановительными процессами, происходившими на дне ниже-эоценовых болот. Позднее при окислении пирита образовалась серная кислота. Образование желтых пятен и жилок в коричнево-красном боксите связано с действием серной кислоты, а именно с растворением и удалением из него железа.

5. Поведение различных химических компонентов рудных тел при различных геохимических процессах было связано, главным образом, с их ионными потенциалами и растворимостью при различных величинах pH.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gedeon, T. G.: The Possibility of Bauxite Formation (Возможности образования бокситов). *Acta Geologica* I/1—4 (1952).
2. Harrassowitz, H.: *Laterit*. Berlin 1926.
3. Nemečz, E.: Les minéraux ferrifères des bauxites (Железистые минералы бокситов). *Acta Geologica* II/ 3—4 (1953).
4. Vadász, E.: *Bauxitföldtan*. (Геология бокситов) Budapest 1951.
5. Vadász, E.: *Magyarország földtana* (Геология Венгрии), Budapest 1953.

NEW DATA ON BAUXITE OCCURRENCES OF THE SOUTHWESTERN BAKONY MOUNTAINS (HUNGARY)

By
GY. BÁRDOSY

Summary

In the southwestern Bakony Mountains three main occurrences of bauxite: those of the localities Halimba, Szóc and Nyirád, are known. Except for some smaller local differences the stratigraphy and lithology of the three mentioned types are essentially the same (fig. 1).

The bauxite beds are immediately covered by strata of the lower Eocene. In the overall section of the bauxite body beds of miliolinic limestone and marl are situated uppermost. Below these strata beds of grey coaly clay follow, containing finely dispersed crystals and nodules of pyrite. In some instances bauxite is immediately covered by these strata, whereas in others they are separated by beds of motley clay and thin layers of redeposited bauxite. In the N part of the Halimba region upper Cretaceous coal measures, interbedded with conglomerate and motley marl, are situated between bauxite and lower Eocene. The marl often contains fragments and pisoliths of eroded bauxite.

The bauxite body is generally sharply delimited towards the cover. The division of the bauxite body made on the basis of macroscopic lithology characteristics is presented in fig. 2.

The type section refers to an average bauxite bed of 10 m thickness. The thickness of the individual lithology types is drawn proportional to their frequency of occurrence. This is also expressed by the horizontal percentage scale on the type section. The bauxite body may be consequently divided into three well distinguished lithology zones:

1. Upper zone — 1 to 3 m thickness
2. Middle zone — 5 to 10 m thickness
3. Lower zone — 0,5 to 3 m thickness.

1. The most characteristic bauxite type of the upper zone consists of grey pyritic bauxite. It is traversed by small empty tubules of 0,1 to 1,0 mm in diameter. In the neighbourhood of the latter bauxite is weathered to a brownish colour. Thus altered the bauxite becomes softer and saturated with moisture. In the lower part of the altered pyritic bauxite melanterite may be present in pale green tabular crystals. In some instances the entire upper zone is made up by this type of bauxite. In other cases it consists chiefly of an orange-coloured type of bauxite shading in some parts into yellowish brown.

In the lower part of the orange-coloured zone massive ferrous nodules of 5 to 15 cm in diameter are encountered, possessing a dark red and rust brown colour and great specific gravity. Sometimes the lower part of the orange-coloured bauxite shades into a violet type, which is generally harder than the orange-coloured one and contains dark brown pisoliths.

The upper and middle zones are separated by a dark brown ferrous crust of 5 to 10 cm thickness. This material is very hard and of a great specific gravity. It does not form a continuous stratum, being sometimes interrupted and often entirely missing.

2. The upper part of the middle zone consists of a rusty brown bauxite with yellow spots, of a thickness of 2 to 4 m. The spots are generally arranged into more or less vertical veins, gradually dying out downwards. The pisoliths, in the lower part of these beds, are sometimes very abundant. This so-called pisolithic bauxite often consists almost entirely of dark, rusty brown pisoliths cemented together by a brick-red ground material.

Going on downwards into the middle zone the yellowish veins are found to die out and another characteristic type, the rusty red bauxite becomes dominant. The pisolith content is variable, sometimes entirely missing, sometimes insignificant, but in some cases it may increase to an appreciable extent.

3. Between the middle and the lower zone a gradual transition is observable. The most characteristic type of the lower zone is the rusty red argillaceous bauxite. It is generally soft and of a clayey touch, with only a very small number of pisoliths. In its lower part fragments of dolomite and »Dachstein» limestone occur, sometimes reaching dimensions as large as 20 to 30 cm.

Rusty brown argillaceous bauxite is sometimes substituted by kinds of lighter colour, varying from yellowish white through ochre to pale violet.

Sometimes the entire lower zone is made up of the two varieties described. In other instances, especially beneath the rusty brown bauxite a stratum of ochre yellow bauxitic clay, 5 to 15 cm thick, is situated at the bauxite boundary. This soft, plastic material is sprinkled with small fragments of dolomite.

Beneath the bauxite body rocks of the upper Triassic follow, chiefly dolomite, subordinatedly »Dachstein» limestone. Their surface contacting with bauxite is uneven; tall, protruding ridges occur in the close neighbourhood of deep pits.

The upper part of the dolomite immediately connected with bauxite is generally much altered and falling on touch into dust. The thickness of the altered zone ranges from 10 cm to 3 m. Beneath the bauxite body the rocks are often stained pink or reddish, whereas elsewhere their dominant colour is always light grey or greyish violet.

Let us briefly consider next the chemical composition of the bauxite types described above. Some thousands of routine analyses, hundreds of total analyses and 20 spectral analyses were evaluated for this purpose. The average chemical composition was calculated for each individual bauxite type and the variation of the individual components across the type section determined. The results of the calculations are shown in the diagrams connected with the type sections.

The average values of the individual components for different bauxite types are listed in Tables 1—2.

The southwestern Bakony bauxite being, with the exception of that of Szóc, of monohydratic composition, monohydratic bauxite was taken for a basis in composing the tables and diagrams. Besides, this concerns only the values of alumina and ignition loss, as the quantities of the other components do not significantly differ from each other in the three occurrences in question.

Investigating the diagram, first of all the slow and gradual change of the components in the middle zone appears most remarkable, whereas the composition of the bauxite in the upper and lower zone is subject to changes far more abrupt. Here, the variation of a component even within a small vertical distance can be more significant than across the entire middle zone. Consequently, in the two lateral zones more complicated chemical processes may be supposed to have occurred than in the middle zone.

For the sake of conspicuity, the facts described above were compiled into Table 3 to facilitate the observation of parallel variations of the components.

Let us now summarize our knowledge concerning the mineralogical composition of bauxite. DT and mineralogical investigations on Szóc material were recently carried out by J. KISS at the Eötvös University of Budapest. The Nyirád and Halimba material was studied by DT and X-ray methods by a collective of the Research Institute for Industrial Chemistry at Veszprém. The investigations refer chiefly to the bauxite types of the middle zone. Its mineralogical composition for the different localities is given in the following.

Name of locality	Boehmite	Hydrargillite	Kaolinite	Haematite	Goethite
	%	%	%	%	%
Halimba	30—60	—	2—30	10—30	0—6
Szóc	2—7	55—58	4—15	20—24	0—5
Nyirád	45—70	0—14	3—20	18—25	0—10

For grey pyritic bauxite only one analysis was carried out with the following results.

Boehmite	Hydrargillite	Kaolinite	Haematite	Goethite	Pyrite
%	%	%	%	%	%
21	5	32	trace	—	35

The fact of hydrargillite being most abundant in the uppermost part of the middle zone in the Nyirád locality is very remarkable. Lower on hydrargillite becomes less frequent and in the samples of the lower part of the middle zone it entirely vanishes.

Of the iron minerals haematite is most abundant in bauxite, while goethite plays but a subordinate part. In the grey bauxite pyrite represents the predominant iron mineral.

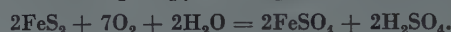
As a conclusion, an explanation of the above described observations is attempted. The author abstains from discussing the genesis theory of bauxite of the southwestern Bakony localities; due to the vast complex of this problem, it would by far exceed the scope of this paper. On the other hand, it is considered necessary to remark that the formation of bauxite took place in all probability in an aqueous medium. The genesis of a uniform bauxite body consisting possibly of rusty brown bauxite forming most of the bauxite body up to the present is considered most probable. The ternary differentiation of the bauxite body and the formation of all the other bauxite types may have taken place after deposition, as a consequence of partly diagenetic, partly epigenetic processes. The role of the secondary processes should be considered far more important than generally believed up to this day.

Between the deposition of bauxite and the forming of the lower Eocene sediments a stratigraphic hiatus has occurred. In this period the bauxite beds were exposed to the exogene forces of geology. Chemical weathering is not regarded as probable to have occurred on a large scale in this period, but the erosion of the more elevated parts of the bauxite body may have taken place. This is proved by the beds of motley clay immediately overlying bauxite and often containing redeposited bauxite material.

Eocene sedimentation has in most cases begun by the formation of marshes. This is indicated by the ubiquitous appearance of coaly clay. The intensive chemical effect of marshes on the underlying rocks is well known. According to the detailed investigations of HARRASOWITZ, the cation Fe and in a somewhat smaller degree Al are dissolved by the solutions of humic acid descending from the moors. Due to the decrease of the former components, the silicic acid content increases. This process, called «degradation» by HARRASOWITZ, reaches as deep as 2 to 3 m and its lower boundary is indicated by a ferrous crust, the so-called Ortstein. In the

bauxite beds of the southwestern Bakony mountains analogous processes of alteration may be observed. The solutions of humic acid from the marshes may have descended through the tubules of the upper zone and in this way they dissolved some of the iron content of the latter. The dissolved iron was precipitated on the lower edge of the degradation zone in the form of the described ferrous crust. Accordingly, this formation is analogous to that of the Ortstein of HARRASOWITZ. As a result of the decay of organic material reductive circumstances came to exist in the base of the marshes and in the zone of degradation. The reduction of iron compounds resulted in the formation of pyrite in the grey bauxite. This hypothesis is corroborated by the fact that pyritic bauxite exists only where coaly clay is present in the cover, in which case coaly clay itself holds generally large amounts of pyrite. Pyritic bauxite, consequently, can hardly be considered as a primary type, if only for the fact that, according to our knowledge, bauxite formation was taking place under oxidizing conditions.

After the marsh stage a slow transgression of the Eocene sea followed, putting an end to the further reduction of the bauxite beds. The milieu became necessarily oxidizing again. In later times the slow oxidation of pyritic bauxite was commenced by the ground waters circulating in the bauxite body. This process has ever been going on since and in some mines it is observable even to-day. By the weathering of pyrite, sulphuric acid was formed:



The solutions containing sulphuric acid have caused in turn a further solution of iron in the upper zone. Part of the dissolved iron may have precipitated at reaching the ferriferous crust or even in the lower part of the degraded zone. Some of the solutions, however, have passed through the ferriferous crust and found their way into the middle zone. In their downward travel along the vertical veins the solutions dissolved the iron content of the rusty brown bauxite and thus caused the existence of characteristic yellow veins. The uniform vertical direction and the gradual dying out of the veins can be well explained by this hypothesis adequately confirmed also by analyses. By way of illustration the results of two analyses are given.

Rock type	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Ignition loss	CaO	MgO	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO ₂	F
Material of yellow vein ..	65,71	1,98	2,20	3,10	26,74	0,02	0,01	0,10	0,02	0,20	0,00	0,12
Material of surrounding rusty brown bauxite ...	45,70	1,27	26,20	2,40	24,16	0,03	0,00	0,13	0,02	0,51	0,00	0,09

The iron dissolved by sulphuric acid solutions was filtrating further downwards but it did not precipitate any more within the bauxite body. Precipitation occurred on reaching the zone of altered dolomite because of abrupt changes in pH. In the author's opinion it is not possible to explain the high Fe₂O₃ and SO₃ contents of altered dolomite by any other assumptions.

The quantity of accessory constituents was likewise chiefly affected by secondary processes occurring in the upper and lower zones. The slow changes in the middle zone may be as well as not of secondary origin.

As mentioned, the varying chemical composition of the lower zone may also be due to secondary processes. In the first place the effect of karstic water infiltrating from the underlying carbonatic rocks is suggested. The problem is not cleared as yet in all its details, the necessary investigations are, however, in progress.

The study of the variation of accessory constituents forms a most interesting task of geochemistry. However, we must be satisfied for the moment by expressing the opinion, that the behaviour of cations is mainly determined by their ionic potentials as well as by their specific solubility values under different conditions of pH. The pH of ground water circulating in the different zones of bauxite underwent considerable changes and, in the author's opinion, they influenced the distribution of the components to a large extent.

FACTEURS DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES DOLOMIES

Par

M. FÖLDVÁRI-VOGL et V. KOBLENCZ

INSTITUT GÉOLOGIQUE DE HONGRIE, BUDAPEST

Manuscrit présenté le 12 août 1954

Les conditions physico-chimiques de la décomposition thermique des dolomies sont connues dans leurs grandes lignes, mais le mécanisme intérieur de la décomposition forme encore l'objet de discussions. D'abord se décompose le carbonate de magnésium, ensuite à une température plus élevée le carbonate de calcium. Une méthode qui s'est avérée d'un excellent emploi pour l'étude de la décomposition thermique des dolomies c'est l'analyse thermique différentielle (DTA). Sur la courbe thermique des dolomies il y a deux crochets endothermiques nets ; au premier qui se présente — selon les données de la littérature — à 800°C ($\pm 15^{\circ}\text{C}$), le MgCO_3 se transforme en périclase, au deuxième, qui survient généralement à 910°C ($\pm 25^{\circ}\text{C}$) le CaCO_3 se décompose aussi.

G. T. FAUST[1] avait déjà remarqué le fait que le crochet thermique de la magnésite se présente environ 130°C plus tôt que le crochet du MgCO_3 de la dolomie, par contre le crochet thermique de la calcite est situé plus haut que celui du CaCO_3 de la dolomie. Dernièrement E. SZÁDECZKY-KARDOSS[2] a donné l'explication de ce fait à l'aide du potentiel de combinaison.

Les températures des crochets des courbes thermiques ne peuvent être comparées que si l'on a eu soin d'assurer la constance des conditions de l'expérience. Il faut que la vitesse de l'échauffement reste constante, de même que la pression du CO_2 au-dessus de la matière en décomposition, et il faut que la grosseur des grains de l'échantillon soit la même autant que possible. Cette dernière circonstance cause les plus grandes difficultés, d'une part parce qu'elle a une grande influence sur la température de décomposition, d'autre part parce qu'on n'obtient pas toujours la grosseur des grains voulue. FAUST, par exemple, est d'avis que la différence entre la température de décomposition de la calcite et du CaCO_3 de la dolomie est causée par cette circonstance. A son avis le CaCO_3 produit par la décomposition partielle de la dolomie se trouve présent sous forme de grains très fins, c'est pourquoi il se décompose plus tôt.

Si l'on assure la constance des conditions extérieures on possède, depuis les constatations de FAUST, une bonne méthode pour faire la distinction entre la dolomie et la magnésite par l'analyse thermique.

Dans notre laboratoire nous avons cependant examiné des échantillons carbonatés de Ca et Mg, chez lesquels le premier crochet s'est présenté déjà à 640° C, ce qui indiquerait, selon l'avis de FAUST, une teneur en magnésite, pourtant l'analyse aux rayons X faite par E. NEMECZ n'a révélé que les lignes de la dolomie. Il fallait donc chercher une autre explication pour cette contradiction. Presqu'en même temps que nos recherches ont été effectuées, a paru un article de D. L. GRAF [3] dans lequel cet auteur a étudié l'influence de petites quantités des sels des métaux alcalins solubles dans l'eau sur la décomposition thermique de la dolomie. Déjà auparavant se sont occupés de cette question BUDNIKOV et DOBROVNIK [4] et surtout BERG [5], nous reviendrons plus tard à leurs résultats. Ces auteurs ont établi que la présence des sels alcalins solubles dans l'eau accélère la décomposition de la dolomie. Comme les données relatives à la décomposition thermique de la dolomie présentent encore de nombreuses incertitudes qui peuvent rendre incertaine la détermination thermique des dolomies, nous pensons pouvoir contribuer à élucider cette question par nos recherches méthodiques faites dans cette direction.

Nous avons d'abord l'intention de répéter et de vérifier les constatations de FAUST. Nous avons choisi dans ce but des échantillons de dolomie provenant de sept lieux différents, nous en avons établi les courbes thermiques, ensuite nous avons préparé des mélanges de CaCO_3 et MgCO_3 purs dans les proportions qu'ils ont dans les dolomies examinées.

Les résultats de l'analyse chimique des échantillons de dolomie se trouvent dans le tableau No 1, d'après les analyses de M. FÖLDVÁRI, M. GUZY, E. SERÉNYI, B. SIMÓ et V. TOLNAY.

Tableau 1

Numéro de l'échantillon et sa provenance	Insoluble dans les acides %	Perte d'ignition %	R_2O_3 %	MgO %	CaO %
1. Felsőtárkány.....	1,68	45,24	0,44	12,70	39,95
2. Csókakő a).....	1,46	46,17	0,44	17,46	34,62
3. Ploszkó.....	2,58	46,40	1,45	19,64	29,77
4. Csókakő b).....	0,58	47,12	0,33	20,13	32,00
5. Ratkószuha.....	0,35	47,03	1,33	20,76	30,55
6. Nyírad-Cserhegy ...	0,13	47,27	0,35	20,98	31,30
7. Gánt-Meleges.....	0,33	47,04	0,31	20,99	30,86

Au cours de nos recherches ultérieures nous avons aussi dosé les sels alcalins solubles dans l'eau dans les échantillons de Felsőtárkány et de Nyírad-Cserhegy, et nous avons trouvé que leur total, exprimé en oxydes, est moins de 0,2 %. D'après les analyses mentionnées nous avons préparé les mélanges suivants de CaCO_3 et MgCO_3 :

1.	26,5 %	MgCO ₃	+ 71,3 %	CaCO ₃
2.	36,5	MgCO ₃	61,8	CaCO ₃
3.	41,1	MgCO ₃	53,1	CaCO ₃
4.	42,1	MgCO ₃	57,1	CaCO ₃
5.	43,3	MgCO ₃	54,5	CaCO ₃
6.	43,9	MgCO ₃	55,8	CaCO ₃
7.	43,9	MgCO ₃	55,1	CaCO ₃

Les courbes de l'analyse thermique différentielle des sept échantillons de dolomie et des sept mélanges artificiels sont représentées par les figures 1 et 2. Le premier crochet des dolomies se voit entre 750° C et 810° C, environ 20° plus bas que la température indiquée dans la littérature, mais cette divergence trouve son explication dans la nouvelle construction de notre appareil [6]. Le deuxième crochet, d'importance moindre à notre point de vue, s'est présenté à 930° C près, avec chaque échantillon. Sur les courbes DTA des mélanges artificiels le premier crochet a apparu environ 100 à 110° C plus bas, comme on pouvait s'y attendre d'après les travaux de FAUST. Dans la position des crochets du CaCO₃ il n'y avait pas de changement notable dans nos essais.

Dans la partie suivante de nos recherches nous avons examiné l'effet des différents sels des métaux alcalins et alcalino-terreux sur la décomposition thermique de la dolomie, en partant des travaux de BERG et GRAF. BERG a observé que, ayant ajouté 1% de NaCl à la dolomie, le premier crochet de la courbe thermique de la dolomie a baissé considérablement. Lorsqu'il a éliminé par lavage le chlorure d'alcali originalement présent dans l'échantillon, le premier crochet de la courbe de la dolomie a glissé plus haut et s'est présenté à la température normale de la dolomie pure. Selon ses recherches la décomposition de la dolomie est influencée dans le même sens aussi par les nitrates, carbonates, acétates et autres sels des métaux alcalins.

GRAF a aussi constaté l'influence des sels des alcalis solubles sur la décomposition de la dolomie. Selon cet auteur, parmi les sels des métaux alcalins d'occurrence naturelle, les sulphates forment exception, parce que ceux-ci n'ont pas d'effet sur la décomposition thermique de la dolomie. Il a aussi examiné l'effet des sels des métaux alcalins présents sous forme insoluble et il a noté que dans un échantillon de dolomie contenant de l'illite la teneur en potasse de l'illite n'avait pas d'influence sur la décomposition de la dolomie.

En partant de ces observations notées dans la littérature nous avons effectué la série suivante d'essais.

Pour nos essais nous avons pris l'échantillon de dolomie provenant de Nyirád—Cserhegy qui présente l'avantage que sa teneur en fer est petite. Sa courbe a été identique à la courbe typique de la dolomie mentionnée dans la littérature.

A notre échantillon de dolomie nous avons ajouté d'abord du NaCl en quantités variables. Pour assurer le mélange intime du sel marin et de la dolomie

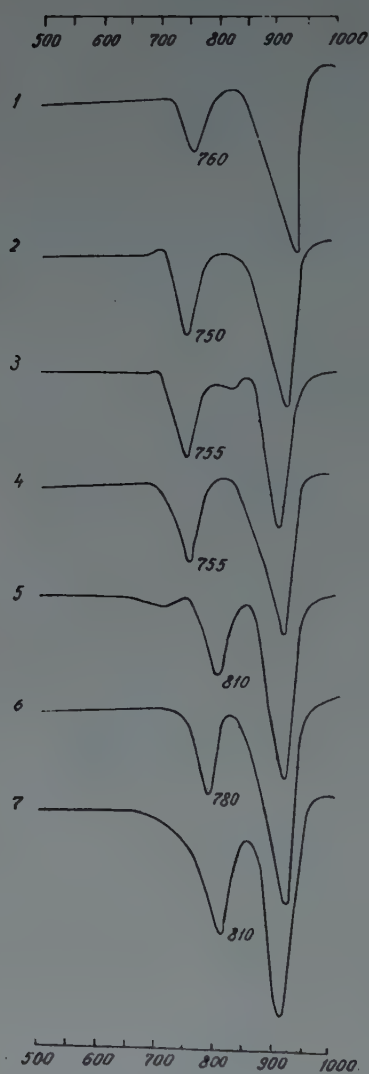


Fig. 1. Courbes thermiques de dolomies

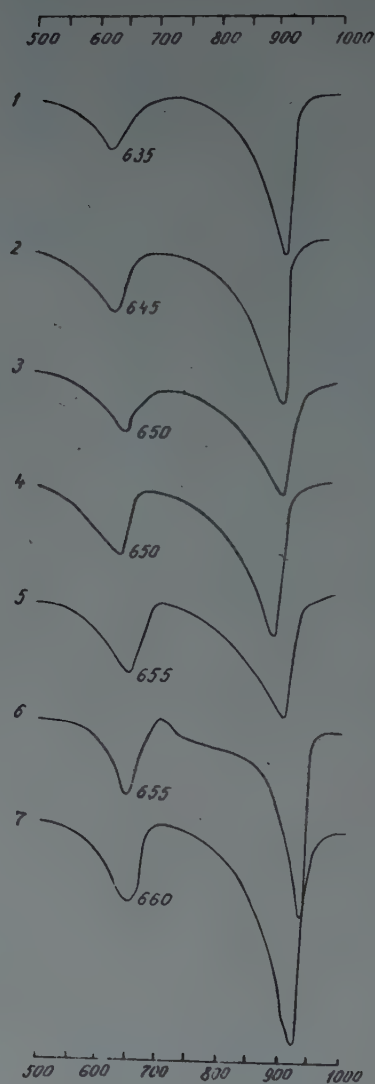


Fig. 2. Courbes thermiques de mélanges de CaCO_3 et MgCO_3

nous avons dissous le sel dans de l'eau et c'est ainsi que nous l'avons ajouté à l'échantillon de la dolomie, puis après l'évaporation de l'eau nous avons encore bien malaxé le mélange dans un mortier. Nous avons recherché la limite infé-

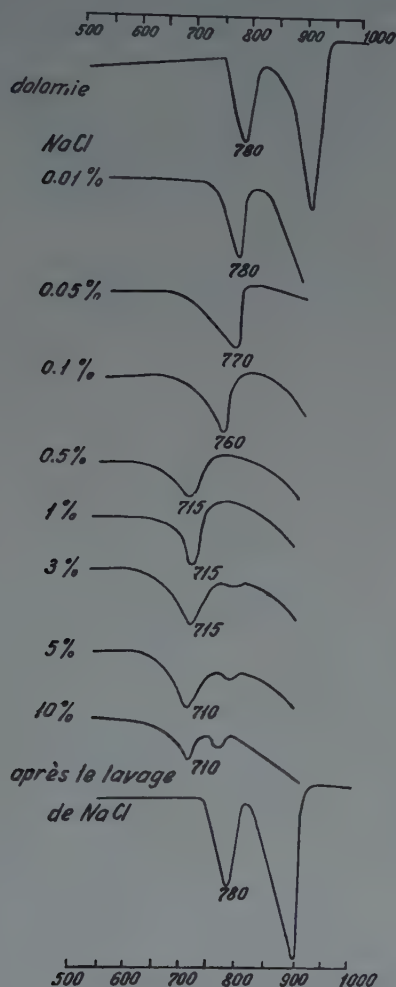


Fig. 3. Changement de la décomposition thermique de la dolomie sous l'effet de diverses doses de NaCl

rieure du NaCl qui exerce encore un effet sur la décomposition de la dolomie. Nos résultats sont réunis dans la figure 3. Comme on voit, l'effet est déjà observable avec une teneur de 0,1% NaCl, avec 0,5% de NaCl le premier crochet se trouve abaissé de 65° C. L'abaissement maximum (70° C) se produit avec une teneur de 5% de NaCl, l'augmentation ultérieure de la quantité du NaCl n'avait plus d'influence sur la position du crochet. Le petit crochet endothermi-

que situé en avant de 800°C dans les échantillons à 10%, 5% et 3% de NaCl signale la fusion du sel.

Nous avons obtenu la preuve indubitable de l'effet du NaCl avec la méthode à compensation de M. FÖLDVÁRI et KLIBURSZKY [6] aussi. Dans l'une des cavités du bloc aux échantillons nous avons placé un échantillon de dolomie de Nyirád—Cserhegy mélangé avec 10% de NaCl, dans l'autre cavité un échantillon de la même dolomie sans sel, à ce dernier nous avons ajouté 10% d'oxide d'aluminium igné pour que les quantités soient identiques. Avec cette disposition nous avons assuré l'élimination des erreurs résultant de l'échauffement inégal ou de l'inégalité des grains des échantillons. Sur la courbe obtenue les crochets ont la signification suivante (fig. 4).

Le premier crochet endothermique, aux environs de 710°C , est le premier crochet de la dolomie, abaissé par suite de l'effet de 10% de NaCl. Vers 790°C

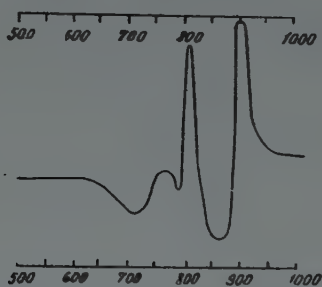


Fig. 4. Démonstration de l'effet du NaCl par la méthode à compensation

on observe le petit crochet endothermique signalant la fusion du NaCl. Le crochet «exothermique» formé autour de 800°C n'est autre que le crochet endothermique se présentant à la température normale avec l'échantillon de dolomie sans sel placé dans l'autre cavité du bloc et qui a la forme d'un crochet exothermique à cause de la mise en contact opposée. Il paraît qu'il y a aussi entre les crochets du CaCO_3 une divergence de 20° près, par l'effet du NaCl, parce que s'ils se présentaient exactement à la même température, ils se compenseraient et on n'observait pas de crochet.

Une preuve ultérieure de l'effet des sels des métaux alcalins est fournie par le fait que, si nous avons éliminé par lavage le sel marin ajouté à la dolomie, la courbe thermique de l'échantillon lavé a repris sa forme originale (dernière courbe de la fig. 3).

Ensuite nous avons cherché une réponse à la question dans quelle mesure les différents sels des différents métaux alcalins ont-ils une influence sur la décomposition thermique de la dolomie. Les résultats de nos essais sont représentés par la fig. 5. Les courbes montrent l'effet des différents sels, tous ajoutés à 5%, ainsi on peut comparer les effets quantitativement. Nous faisons encore

la remarque que dans chaque cas nous avons répété l'opération sur l'échantillon privé de sel par lavage et nous avons regagné la courbe thermique originale de la dolomie. Les résultats de nos essais figurent dans le tableau 2. La première

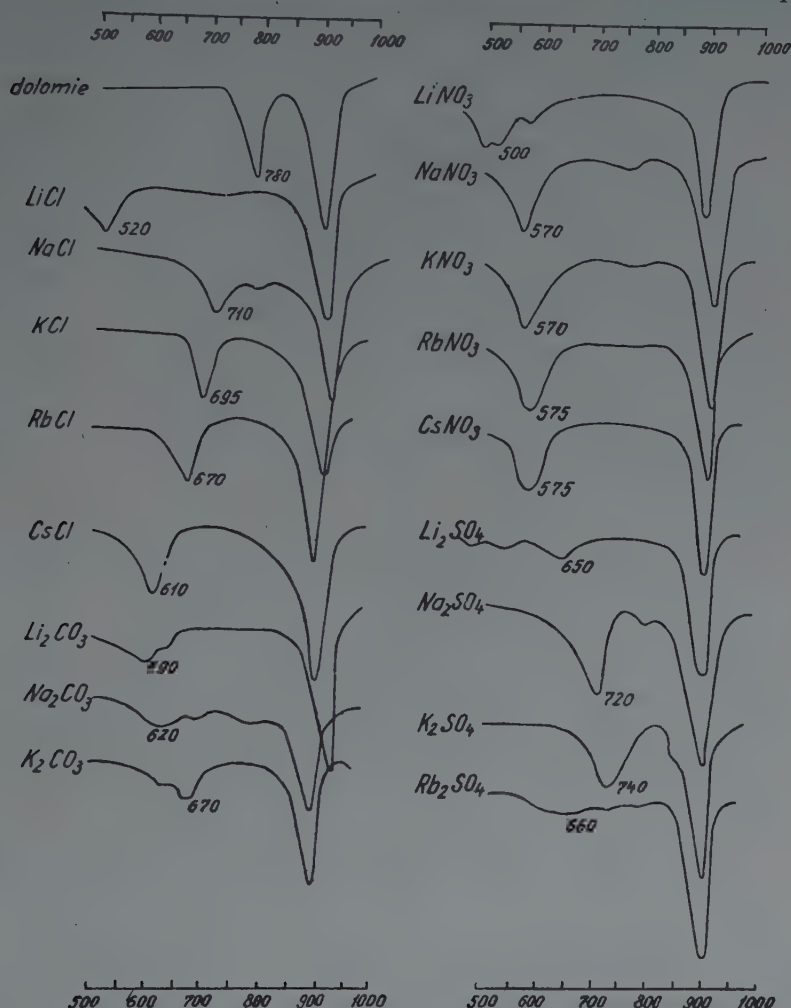


Fig. 5. Changement des courbes DTA de la dolomie sous l'effet des sels des métaux alcalins

colonne du tableau donne la température du premier crochet endothermique des courbes DTA. On voit que parmi les sels essayés ce sont les nitrates et notamment LiNO_3 qui ont le plus influencé la décomposition thermique de la dolomie. Par contre l'effet des sulphates a été le moindre.

Nous ne pouvons pas encore donner une réponse à la question comment s'explique l'effet des sels solubles des métaux alcalins sur la décomposition thermique de la dolomie; il est possible que la théorie du potentiel de combi-

naison élaborée par E. SZÁDECZKY-KARDOSS [2] pourra en donner une explication satisfaisante.

Dans la deuxième colonne de notre tableau figurent les températures de fusion des sels alcalins employés, comme étant la constante physique qui montre le plus de parallélisme avec le changement de la valeur de la décomposition thermique.

Tableau 2

Sel ajouté à la dolomie	Température du premier crochet de la courbe DTA (°C)	Point de fusion du sel ajouté (°C)
LiCl	520	606
NaCl	710	800
KCl	695	768
RbCl	670	717
CsCl	610	645
Li ₂ CO ₃	600	732
Na ₂ CO ₃	620	852
K ₂ CO ₃	670	891
LiNO ₃	500	249
NaNO ₃	570	308
KNO ₃	570	336
RbNO ₃	575	306
CsNO ₃	575	414
Li ₂ SO ₄	650	849
Na ₂ SO ₄	720	884
K ₂ SO ₄	740	1067
Rb ₂ SO ₄	660	1051

Outre les sels solubles des métaux alcalins, qui figurent dans notre tableau, nous avons aussi examiné l'effet des sels alcalins non solubles sur la décomposition thermique de la dolomie. Nous avons ajouté à l'échantillon de dolomie 10% et 50%, respectivement, d'albite ou d'adulaire pour voir l'effet des ions K et Na en liaison silicatée. Les essais ont tous montré que les alcalis en liaison silicatée n'ont pas d'influence sur la décomposition thermique de la dolomie, ce qui est d'accord avec les constatations de GRAF.

Ensuite nous avons examiné l'effet de divers sels des métaux alcalino-terreux. Les résultats de ces essais sont représentés par les courbes de la figure 6. Pour faciliter la comparaison nous avons réuni les chiffres obtenus dans le tableau 3. Il en résulte que les sels non solubles ou peu solubles à l'eau n'ont

pas d'influence sur la décomposition thermique de la dolomie. Nous mentionnons spécialement le cas du MgCO_3 . L'addition de MgCO_3 n'a pas d'effet sur la décomposition thermique de la dolomie; le crochet qui se présente sur la courbe thermique vers 640°C provient de la décomposition du MgCO_3 , puis

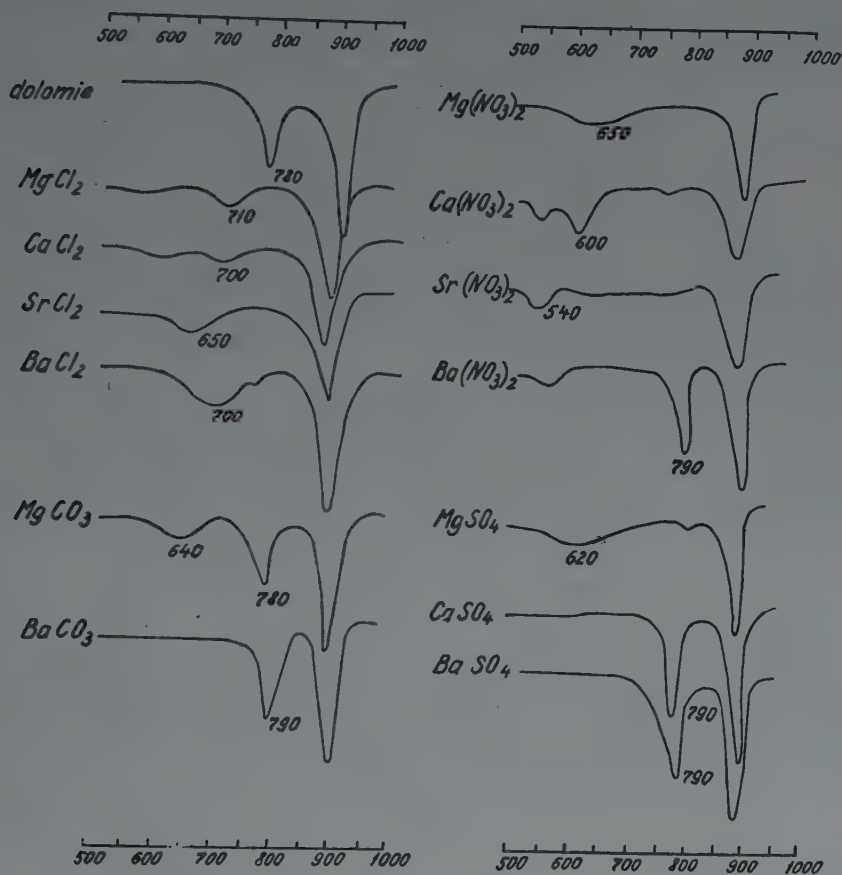


Fig. 6. Changement des courbes DTA de la dolomie sous l'effet des sels des métaux alcalino-terreux

on voit à leur place réglementaire les deux crochets de la dolomie. Cela prouve qu'on peut déceler par la méthode DTA la magnésite à côté de la dolomie. En général, on peut voir que l'effet des sels des métaux alcalino-terreux sur la décomposition thermique de la dolomie n'est pas aussi prononcé comme celui des sels des métaux alcalins. Dans ce cas aussi l'effet des nitrates excède l'effet des autres sels, l'effet du $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ étant le plus prononcé, le $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, par contre, est sans effet. Parmi les sulphates le MgSO_4 seul a eu un effet mesurable, les autres sulphates, dont la solubilité dans l'eau est beaucoup plus faible, étaient

sans effet sur la décomposition thermique de la dolomie. Dans le cas des sels des métaux alcalino-terreux on n'a pas pu observer de corrélation avec le point de fusion du sel employé.

Tableau 3

Sel mélangé à la dolomie	Température du premier crochet de la courbe thermique (°C)
MgCl ₂	710
CaCl ₂	700
SrCl ₂	650
BaCl ₂	700
MgCO ₃	780
BaCO ₃	790
Mg(NO ₃) ₂	650
Ca(NO ₃) ₂	600
Sr(NO ₃) ₂	540
Ba(NO ₃) ₂	790
MgSO ₄	620
CaSO ₄	790
BaSO ₄	790

Après l'élimination par lavage des sels alcalino-terreux nous avons regagné en chaque cas les crochets originaux de la dolomie.

Nous avons l'intention de soumettre à l'examen l'utilisation dans la pratique de nos résultats expérimentaux.

RÉSUMÉ

Nous avons effectué une série d'expériences pour étudier les facteurs qui influencent la décomposition thermique de la dolomie. Nous avons déterminé la courbe thermique différentielle de quelques échantillons de dolomie provenant de divers endroits. Ensuite nous avons préparé des mélanges artificielles de CaCO₃ et MgCO₃ purs, contenant ces ingrédients dans la même proportion que les dolomies étudiées. Dans ces mélanges la décomposition du MgCO₃ s'est effectuée à une température plus basse de 120° C près, que dans les dolomies de la même composition.

Ensuite, en partant des recherches de BERG et GRAF nous avons étudié l'effet de divers sels des métaux alcalins et alcalino-terreux sur la décomposition thermique de la dolomie. Nous avons établi que tous les sels solubles à l'eau ont une influence sur la décomposition de la dolomie, l'effet des nitrates étant le plus prononcé. Les sels insolubles dans l'eau sont sans effet. On peut s'attendre à ce que ces résultats peuvent avoir une importance pratique.

LITTÉRATURE

1. Faust, G. T.: Econ. Geology, **39**, 142—151, 1944.
2. Szádeczky-Kardoss, E.: Acta Geologica, Tom. III, fasc. 1—2.
3. Graf, D. L.: Am. Mineral. **37**, 1—27, 1952.
4. Budnikov, P. P. et Bobrovnik, D. P.: J. Appl. Chem. (U. S. S. R.) **11**, 1151—1154.
5. Berg, L. G.: Doklady, **38**, No 1, 24—27, 1943.
6. Földvári-Vogl, M. et Kliburszky, B.: Acta Geologica, Tom. II, fasc. 3—4, 215—230.

ФАКТОРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДОЛОМИТОВ

М. ФЁЛЬДВАРИ-ФОГЛЬ — В. КОБЛЕНЦ

Резюме

Авторы произвели ряд опытов с целью изучения факторов, влияющих на термическое разложение доломитов. Определилась дифференциальная термическая кривая нескольких образцов доломитов, происходящих из различных месторождений. Затем изготовились искусственные смеси чистого CaCO_3 и MgCO_3 , содержащие эти составные части в том же количественном отношении, что и изученные доломиты. В этих смесях разложение MgCO_3 произошло при температуре, примерно, на 120°C ниже, чем в доломитах такого-же состава.

Затем, исходя из исследований Берга и Графа, изучилось действие различных солей щелочных и щелочно-земельных металлов на термическое разложение доломита. Установилось, что все соли, растворимые в воде, имеют влияние на разложение доломита, причем действие нитрата оказалось самым сильным. Соли, нерастворимые в воде, не влияли на разложение доломита. Можно ожидать также и практических результатов от этих опытов.

ALUMINITE (WEBSTERITE) OF GÁNT, HUNGARY

By
T. G. GEDEON

RESEARCH INSTITUTE OF METALS, BUDAPEST

Manuscript received October 7, 1954

In the year 1954 attention has been drawn to a white layer of approximately 30 cm thickness in the cover of bauxite at the quarry of Hosszúharasztos at Gánt. On the western side of the quarry the strata concordantly overlying bauxite show the following approximate type section.

Beneath forest soil a stratum of talus follows containing huge slabs of eroded bituminous limestone holding *Melaniae*. Further on calcareous clay follows, underlain by a zone of argillaceous coal, the thickness of which never exceeds 10–20 cm. After this a bench of limestone occurs covering yellow and grey mottled clay with gypsum crystals. A second bench of limestone, being the next stratum of the section, is broken up into huge blocks. The series of strata described possesses, in the region studied, a thickness of about 4 m. Beneath the second bench of limestone the white aluminite is found in the form of a stratum extending to a fault line bringing up the dolomite underlying bauxite.

In the aluminite body some brown nodes and slightly undulating coherent lens-like concretions are found. Aluminite is lying on the even smooth surface of brown, crumbling, non-plastic slimy clay (fig. 1). In the cover some smaller faults are visible extending also into the aluminite layer whose fault follows the former ones. Its stratum is, however, not cut clear by the fault but thickening out, it connects the two thrown sides in a flexure-like shape (fig. 2). It is indicated by this occurrence that aluminite has been formed only after the faulting of the area, the lower boundary of the aluminite formation having been the brown, crumbling, slimy clay. Aluminite could not penetrate into this layer, thus, its formation took place above it. Downwards in the section, beneath the brown crumbling clay, yellow slimy clay follows, grading into the above stratum. Lower on, the third bench of limestone is situated above a layer of yellow and blue mottled clay. In this layer irregular white concretions of aluminite occur, appearing generally between the overlying mottled clay and the jagged surface of bluish-grey clay. Gypsum is present also in this latter layer.

Going downwards, the fourth limestone bench follows, broken up analogously to the second one into large blocks. It is underlain by light grey clay,

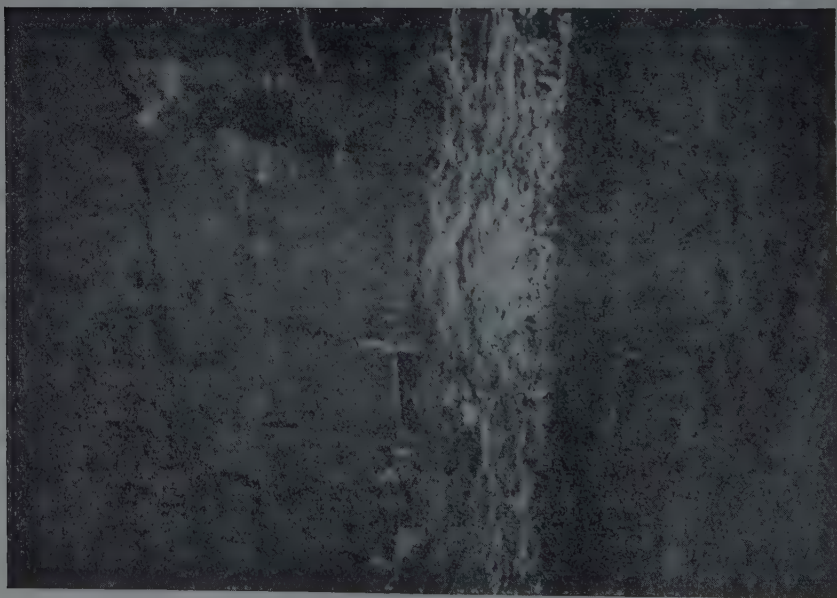


Fig. 1. Aluminite bed in the cover complex of the bauxite quarry at Gánt-Haraszto (Photo by I. Szabó)



Fig. 2. Flexure-like bending of aluminite layer (Photo by I. Szabó)

lying on the undulating surface of a siliceous mauve-red bauxite layer. This latter is of varying thickness. Beneath this stratum pisolithic bauxite and finally the bauxite body under exploitation are lying (fig. 3).

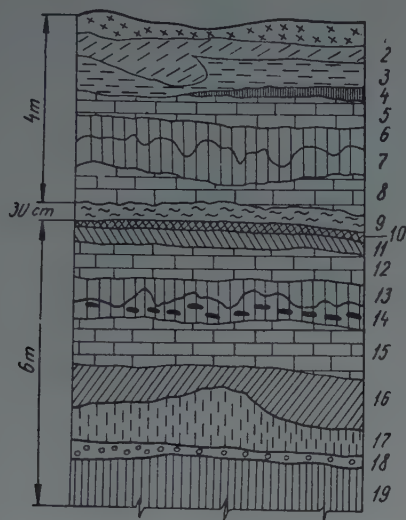


Fig. 3. Section of the bauxite cover complex in the wall of the quarry at Gánt

1 — soil, 2 — talus, 3 — calcareous clay, 4 — coal, 5 — first bench of limestone, 6—7 yellow and grey mottled clay, 8 — second bench of limestone, 9 — aluminite layer, 10—11 brown and yellow slimy clay, 12 — third bench of limestone, 13—14 yellow and blue mottled clay with aluminite nodes, 15 — fourth bench of limestone, 16 — light grey clay, 17 — violet stained bauxite, 18 — pisolithic bauxite, 19 — bauxite

The author gave a preliminary account on »aluminite« occurring at Gánt [3] and pointed out that the statements made therein were based on results of chemical analyses. It was also stressed that those statements will have been definitely established if corroborated by X-ray analysis. The author's new examinations have definitely and unequivocally established that the white layer occurring in the cover of the Gánt bauxit is aluminite (fig. 4).

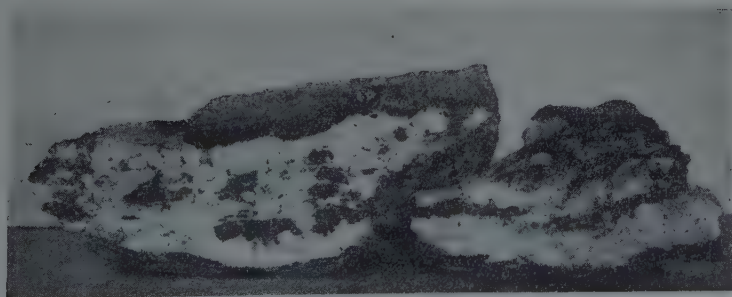


Fig. 4. Snow-white aluminite between hard-crusted brown secretions

Studying the circumstances of aluminite formation the layers bedded between the two limestone strata were investigated in search of alteration arisen in connection of the formation. On this account the white aluminite with the interbedded brown concretions, the bedrock of aluminite, the brown crumbling slimy clay and the yellow clay contacting the limestone were analysed chemically. In the snow-white aluminite crystals of gypsum occur but sporadically, whereas in the other strata well developed crystals of 1 cm in size as well as minute ones are occurring.

Air-dried material	White aluminite	Brown concretion	Brown crumbling clay bed	Yellow clay
Al ₂ O ₃	31,82	12,35	19,65	24,05
SiO ₂	0,03	1,58	20,67	30,42
Fe ₂ O ₃	0	3,10	18,85	12,65
TiO ₂	0	0	0,70	1,85
CaO	0,34	31,90	7,13	5,50
MgO	0,29	1,20	0,10	0,20
H ₂ O in chemical bond	24,54	3,04	18,19	16,26
H ₂ O (105 °C)	22,80	11,66	5,03	2,30
CO ₂	0	16,65	0	0
SO ₃	21,28	26,04	10,19	7,92
Free H ₂ SO ₄	0,024	0	0,071	0,141
pH	5,0	5,5	4,5	4,0

Spectrographic determination

Ni	—	—	+	0
Ti	0	0	+	++
Zn	+	0	+	0
Cu	—	—	+	+
Mn	0	+	+	+
Sr	0	+	0	0
Pb	0	0	0	0
Ga	0	0	+	0
B	tr.	?	0	+
K	0	?	0	0
Na	0	0	+	+

Air-dried aluminite is of a hardness of 2—3 Mohs grades. It is easily carved with a knife. When dried at 105° C it will turn, because of a considerable loss of water, into a white powder, which does not reabsorb water any more. A similar behaviour is exhibited by the brown crusty material, with the difference that its structure will become loose and crumbling without pulverization. It is charac-

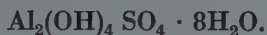
teristical of aluminite that, contrary to alunite, it is readily and clearly dissolved in normal NaOH on moderate heating. Neither the brown crumbling clay nor the yellow one exhibit any plastic properties. In the bed of brown clay crystals of gypsum of 1 to 2 millimetres in size are abundant, while yellow clay is characterized by well-developed gypsum crystals of some centimetres. Determination of pH was carried out in watery solution by means of indicator paper. Acidity was determined in an alcoholic shake (10 g of powdered material extracted by shaking with 100 ml of 96% ethanol, then 50 ml of the stock solution titrated with 0,1 N NaOH in the presence of phenolphthaleine indicator). Beside the accurate determination of free acid in the alcoholic extract, it was possible to detect the presence of free sulphuric acid by means of BaCl_2 .

It is characteristic of aluminite that no alkali content could be detected even with the sensitive quartz-prism spectrometer. Traces of alkali, however, have appeared in the underlying rocks.

The molecular composition of alunite was calculated from the results of chemical analysis and found to be for the air-dry material



To enhance structural relations the above formula may be written as follows :



Aluminite is mostly described in textbooks to contain 9 and 7 molecules respectively, of water. These differing data refer to possible variations in the water content of aluminite. Loss of water from aluminite kept in dry air for a long time is also considered probable. Material dried at 110° C contains no more than 5 molecules of H_2O , the formula becoming thus



Consequently, aluminite is containing 5 molecules of crystal water and 5 molecules of water in chemical bond.

Thermal dissociation of aluminite was determined by heating in a current of dry air in a laboratory tube furnace. After heating to 200° C the sample was weighed at every 20° C rise, up to 1200° C. Heating loss is represented in fig. 5, showing clearly the rhythmical loss of water of aluminite. Up to 110° C water in excess of 5 molecules has evaporated, whilst further 3 molecules will leave on heating to 440° C. The evaporation of the following 1 molecule relieves 1 molecule at 600° C and water is lost entirely at 840° C. The loss of SO_3 proceeds in a similarly rhythmical manner, because 0,9 molecule of SO_3 is vanishing on heating to 1000° C, and all of the SO_3 content disappears

at 1100° C. The thermal dissociation process of aluminite indicates the lattice changes of the mineral to go on in a step-by-step manner, terminating in the development of a corundum lattice.

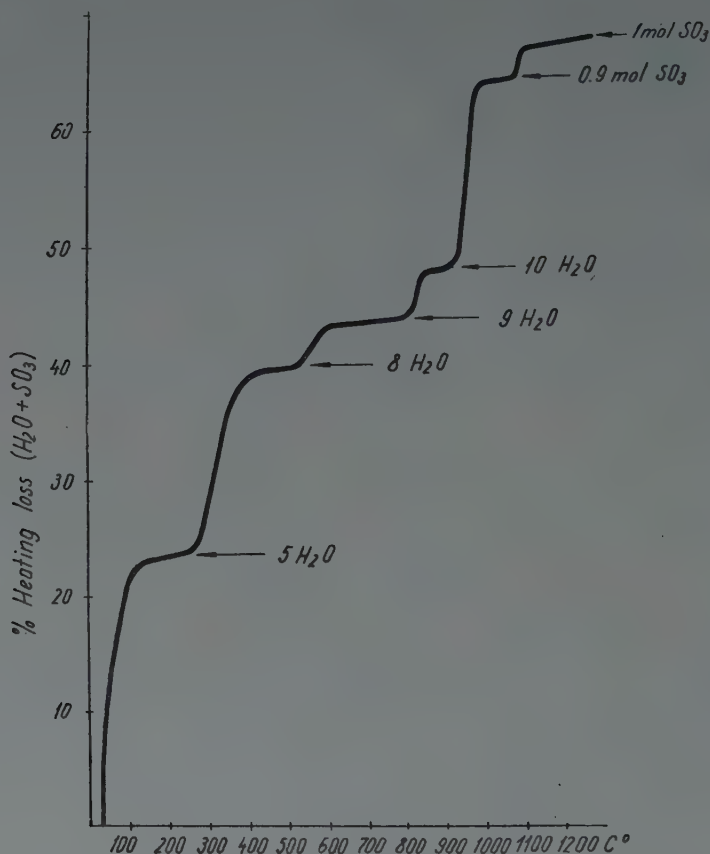
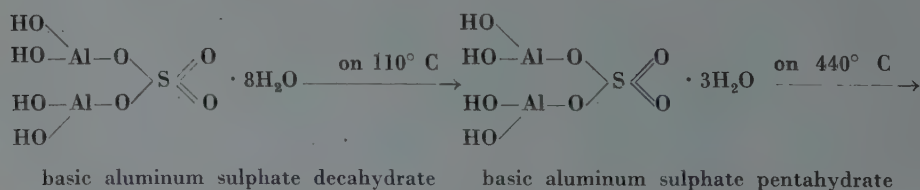


Fig. 5. Rhythmical thermal dissociation curve of aluminite

The thermal dissociation process and lattice changes of aluminite are illustrated by the following formulae :



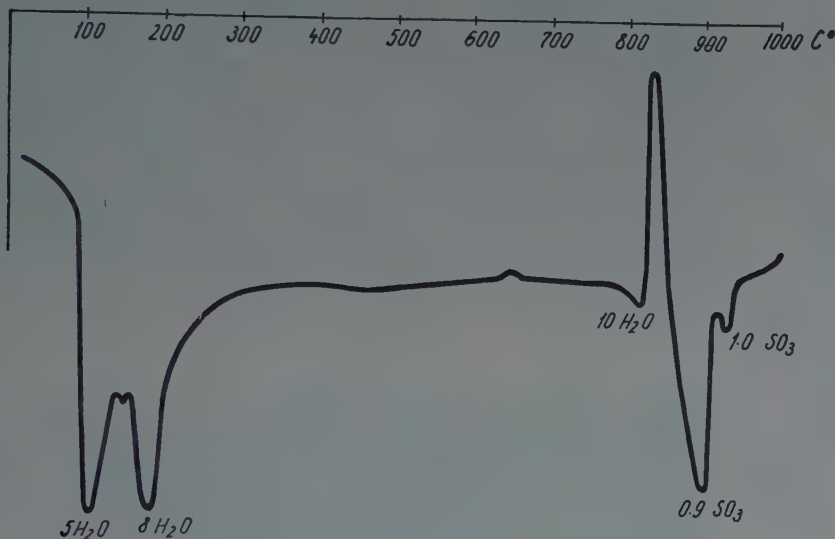
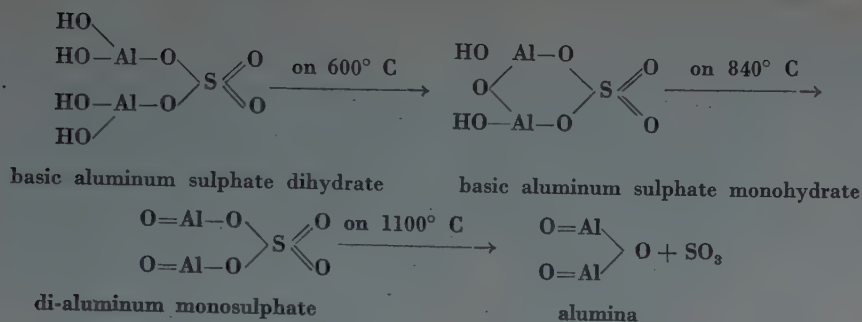


Fig. 6. DTA curve of aluminite (prepared by B. KLIBURSZKY)

The thermal dissociation graph of air-dry aluminite was prepared by DTA procedure by B. KLIBURSZKY in the laboratory of the Mineralogical and Petrographical Institute of the Eötvös-University, Budapest.

The stepwise loss of water is also indicated by this curve; the process has, however, an end at about 300°C . The exothermic peak occurring at 825°C is remarkable, followed by the loss of SO_3 in two steps, the second one ending at 950°C (fig. 6).

Another thermal dissociation diagram of aluminite was prepared by means of a Habicht-apparatus registering, as known, peaks of opposite sense to those of the DTA method (fig. 7). The stepwise water loss of aluminite is illustrated by this method too, without any greater deviations from the former ones. Total loss of water is registered by the peak at 184°C fairly corresponding to the respective peak of the DTA measurements. The exothermic peak in the upper

thermal region is located between $780-785^{\circ}\text{C}$; the peak indicating the total loss of SO_3 at 844°C .

On the basis of three different thermochemical investigation methods, two steps may be distinguished in the process of thermal dissociation of aluminite: in the first phase the loss of water, whereas in the second that of SO_3 will take place. Differences between the temperature values of the individual methods are to be attributed to the specific design parameters of apparatuses.

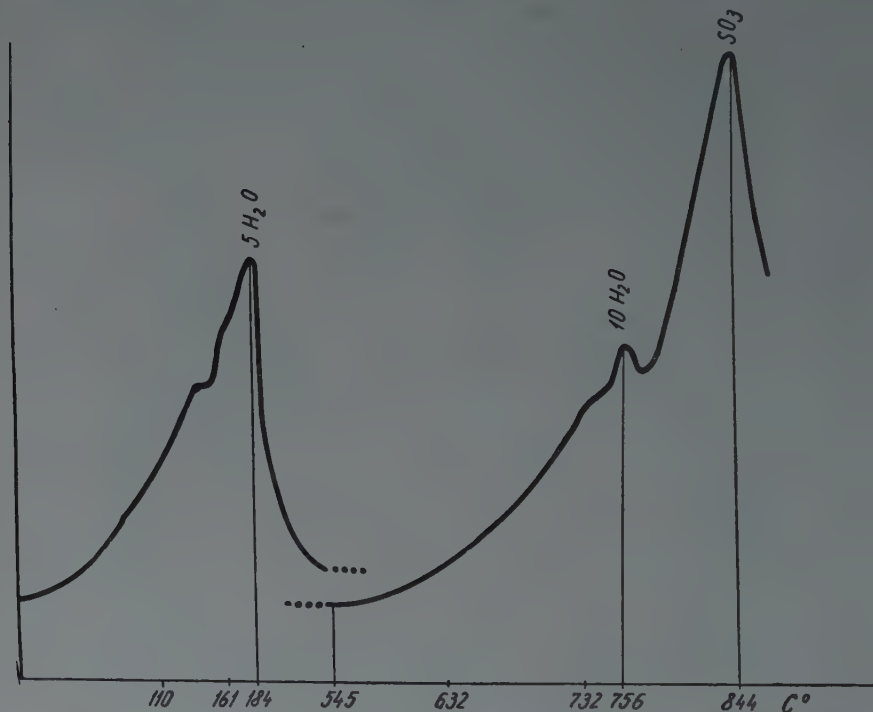


Fig. 7. Thermal dissociation curve of aluminite prepared with a Habicht-apparatus

In the course of the tube-furnace experiments temperatures were measured by a Pt—PtRh thermocouple fixed above the heated sample. Considering this, the loss of SO_3 falls in the interval of $844-880^{\circ}\text{C}$.

Aluminite was also examined in thin section by J. KISS, who stated, that the white substance is a mass of very small needles embedded in a slightly anisotropic base material. This latter is presumably a homogeneous submicroscopic substance. There is but a very slight difference between the refractive indices of the needles and base material. In some instances the crystal needles are grouped into oblong rectangular laminae of evidently streaked-fibrous structure (fig. 8). The refractive index of the crystals is smaller than that of gypsum, whereas their value of positive birefringence is close to that of the



Fig. 8. Fibrous aluminite. +N 320x
(Microphoto by J. Kiss)

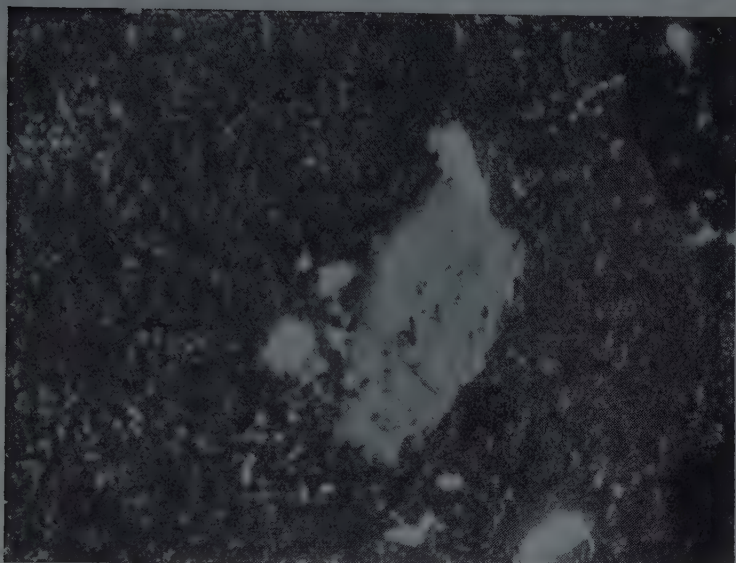


Fig. 9. Porphyritic gypsum in aluminitic base material
+N 320x (Microphoto by J. Kiss)

former; the optical axis angle is great. All these features refer to aluminite, although not to an entirely convincing extent. The mineral is accompanied by very fine grains of gypsum, quartz and limonite (fig. 9). The habitus of gypsum is never filamentous or fibrous in this paragenesis, being always one of the first formations, followed later by aluminite, quartz and limonite. According to J. KISS, the sequence of formation thus established is also corroborated by the fact that excess sulphuric acid must necessarily have existed after the formation of gypsum which made possible, in turn, the formation of aluminite-like crystals out of clay minerals.

The X-ray pattern of aluminite was first prepared and evaluated by G. BIDLÓ. The following data were determined:

2θ	d_{hkl}	Intensity of line
29,4	3,0292	st
36,9	2,4100	w
43,2	2,0881	w
48,2	1,8825	m

By the small number of lines a submicroscopic structure is indicated.

The brown concretions and crusty segregations were separately studied (fig. 4). As calculated from analysis results, no aluminite is present here. Sulphate is connected entirely with Ca and occurring in the form of gypsum. On treatment with acid effervescence is exhibited by this substance, indicating the presence of calcite. Alumina occurs in the form of boehmite; iron oxide, on the other hand, as limonite. For these mineral constituents the following percentages have been calculated:

Calcite	24,3
Gypsum	56,0
Boehmite	14,4
Limonite	4,0
Quartz.....	1,6
Total	100,3

In the thin section picture the occurrence of great masses of gypsum, subordinate quantities of quartz and limonite grouped into brown patches have been observed by J. KISS. On the boundary of the brown crust aluminite is appearing in the form of streaky lamellae of fibrous texture, constituting well visible coherent masses. Porphyric aluminite also appears in great quantities (fig. 8).

All of the mineral constituents of this material could be undoubtedly demonstrated by X-ray diffraction. The typical lines of gypsum, calcite, boehmite, and some hydrargillite were determined by G. BIDLÓ. No lines, however, of montmorillonite, kaolinite, illite, halloysite, haematite, dolomite, aragonite, diaspore or aluminum sulphate could be demonstrated.

As the mineral composition calculated from chemical analysis values was in all details corroborated by physical investigations following two different methods, author has desisted from preparing a thermal dissociation curve.

The strata lying between the two limestone beds, e. g. the brown and yellow clay situated below aluminite have also been thoroughly investigated. Their mineral composition turned out to be as follows :

	Brown crumbling clay bed %	Yellow clay %
Gypsum	21,9	16,9
Kaolinite	44,4	60,8
Hydrargillite	3,2	—
Limonite	25,2	16,9
Quartz	—	2,0
Moisture	5,0	2,3
Total	99,7	99,0

Considering the distribution of mineral constituents the quantity of gypsum is seen to increase upwards (16,9—21,9—56,0 per cent). Its percentage in snow-white aluminite is minute, but the hard-crusted brown nodes occurring in the latter are consisting chiefly of gypsum. This mineral was formed by the reaction of the downwards-filtrating water containing hydrocarbonate of calcium with the rising sulphuric acid formed by the oxydation of the pyritic clay deposited, in the Eocene, between limestone benches. The pyrite content of this clay was calculated to be as much as 11—12 per cent. There has, however, been a quantity of the calcium hydrocarbonate solution in excess of the sulphuric acid and the ferrous sulphate formed out of pyrite, because calcite (24,3 per cent) was also formed in the hard brown crusty substance beside gypsum and limonite, neutralizing, in consequence, the highly concentrated sulphuric acid solution.

The interstices of the hard brown crust have been filled up only later by basic aluminum sulphate decahydrate, formed out of acidic aluminum sulphate (fig. 4). This substance has originated from the central part of the section, which was impoverished in alumina content and simultaneously enriched in limonite (25,2 per cent).

This stratum is characterized by a great amount of minute crystals of gypsum, which has mostly been removed by washing, while preparing the sample for the thermal dissociation examination with the Habicht-apparatus. The peaks of the thermal dissociation curves have proved in all detail the presence of the calculated mineral constituents (fig. 10). Clay content is highest in the bottom layer of the yellow clay (kaolinite 60,8 per cent). The quantity of silicate clay minerals diminishes intensely in the brown crumbling middle layer, reaching zero in the white top layer and in the embedded hard-crusted

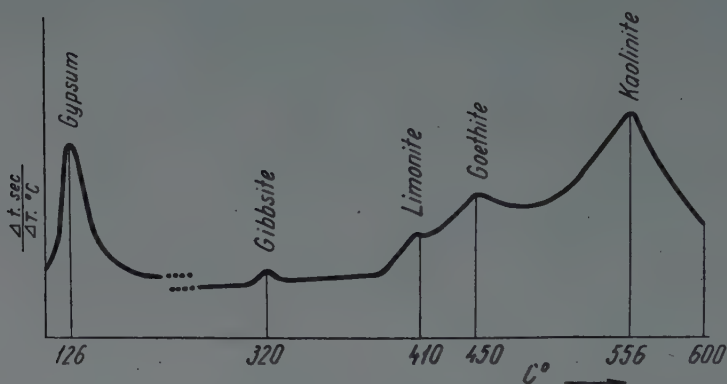


Fig. 10. Thermal dissociation curve of brown crumbling clay of the bedrock, as prepared with a Habicht-apparatus (Bulk of gypsum removed)

brown concretions. In the middle layer the aluminum hydratic decomposition product of clay minerals, hydrargillite (3,2 per cent) is already present, while boehmite appears in the hard crusty material (14,46 per cent).

In the weathering products of the original silicate (eruptive) rock, as f. i. in clay, some of the titanium minerals are always present as remnants of weathering. As a rule TiO_2 is always missing from minerals precipitated and deposited from solutions. Thus, gypsum, limonite and calcite are free of titanium as all the other carbonate minerals and salts. The same is seen in the case of the mineral aluminite under study. As a precipitate it is entirely devoid of titanium, and so is the hard brown-crusted substance. In the original yellow clay and in the leached brown, crumbling clay bed titanium is always present.

The increase of ignition loss from the original clay towards the end product is characteristic of the process of leaching (18,56—23,2—51,4—68,6 per cent). The same increase is observed in the case of chemically bound water, forming the main part of the ignition loss (16,2—18,2—24,5 per cent). Sulphate content is also increasing from yellow clay towards aluminite (7,9—10,2—26,0—21,3 per cent).

The increase of alumina from the zone of leaching up to the zone of precipitation is of significance, especially regarding the alumina silica quotient.

	Aluminite	Brown crusty concretion	Brown, leached crumbling clay	Yellow clay
$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3\%}{\text{SiO}_2\%} =$	1061,0	7,82	0,95	0,79

The accumulation of calcium in the strata from water filtrating through the limestone beds is well observable. Most of calcium is occurring in the vicinity of the cover, in the brown crusty nodes embedded into aluminite, there is but a small amount of it present in the yellow clay (31,9—7,13—5,5 per cent). The increase of the sulphate content goes on in a parallel way. This is obvious because of Ca being bound chiefly in the form of gypsum.

The chemical process of aluminite formation may be expressed by the following equations :

1. $\text{FeS}_2 + 3 \cdot \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_3$
2. $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$
3. $2\text{FeSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$
4. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{SiO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
5. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = 2\text{AlO} \cdot \text{OH} + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 + 7\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 12\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$
7. $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$

Process No 1, oxydation of pyrite and formation of melanterite has taken place in the original grey clay, the residue of which could not be detected any more in the region under investigation. No 2 is the process of gypsum formation. No 3 represents the oxydation of melanterite, the formation of limonite and origin of free sulphuric acid. No 4 is the decomposition of the clay mineral by sulphuric acid and formation of aluminum sulphate. At the same time, silica is transformed into metasilicic acid, and it is migrating into lower horizons in this form. On the other hand, aluminum sulphate migrates into upper regions where, according to process No 5 gypsum and aluminite is formed by reaction with hydrocarbonate of calcium. Simultaneously the process of No 6 will take place to a small extent, and also boehmite is formed beside gypsum and calcite.

An important role from the point of view of alteration is played by carbonic acid formed in processes No-s 2, 5 and 6, effecting the circulation of calcium so important for neutralization in the system enclosed between the two

limestone beds. No formation of aluminite could have taken place at all without the great partial pressure of CO_2 in the system, also facilitating the dissolution of the limestone beds.

Leaching by sulphuric acid alone would have resulted only in the formation of an aluminum sulphate solution, carried off from the site origin by migrating water, as contrary to limonite formed out of melanterite. This process is observed on various grey-yellow mottled clays without any precipitation of aluminite or alunite.

In the yellow bedrock clay of the system studied processes No-s 1, 2 and 3 have taken place the products of the two latter ones being accessible to numerical evaluation. In the brown crumbling, leached middle layer processes No-s 2, 3 and 4 have occurred and subsequently in a smaller degree No 7. The products of these (limonite, gypsum, free sulphuric acid and hydrargillite) may be also evaluated numerically.

In the uppermost aluminite layer process No 5 has occurred first developing the hard crusty nodal skeletons out of gypsum, calcite and small amounts of limonite and boehmite. Subsequently, aluminite was developed in process No 6, while simultaneously formed gypsum proceeded to fill up the hard crusty skeleton.

The importance of free carbonic acid consists not only in the dissolving of the limestone in the cover, but on the basis of the scarce industrial informations accessible, it also furthers the dissolution and seeping away of metasilicic acid.

	I	II	Data from 1940/41	
Al_2O_3	38,30	39,15	36,10	42,60
SiO_2	0,92	0,47	0,04	0,10
Fe_2O_3	tr.	0	0,75	0,95
TiO_2	0	0	0	0
CaO	2,15	1,55	—	—
K_2O	{ 3,04	{ 2,48	11,14	8,29
	{ 3,12	{ 2,64		
Na_2O	{ 4,00	{ 4,20	—	—
	{ 4,06	{ 4,28		
Ignition loss.....	40,68	41,64	—	—
SO_3	33,18	38,25	37,66	28,20
H_2O in chemical bond	—	—	16,00	20,21
pH	4,5	5,0	—	—
$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3\%}{\text{SiO}_2\%}$	41,63	83,29	902,5	426,0

In connection with the present series of investigations the necessity of revising the conclusions based on former literature data and analyses has arisen. Alunite nodes embedded into the bauxite body of the Kincses quarry at Iszka-szentgyörgy were described by Prof. E. VADÁSZ. Samples of this material were also examined at the time by the author and the present investigations were repeated on new samples with up-to-date methodes. The results are reported here as compared with the data of former analyses. Snow-white alunite was

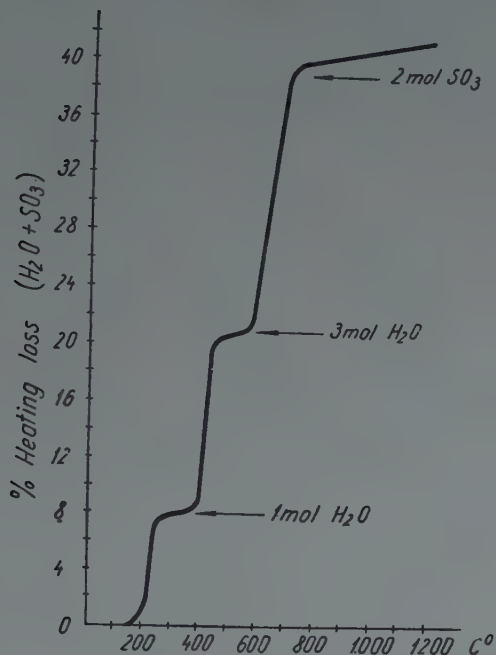


Fig. 11. Heating curve of alunite

pulverized for examination in air-dry state. Column I represents the substance of a soft crumbling node. Column II represents a hard filamentous substance, with a red-brown limonite varnish. On preparation the varnish has been removed. From the Iszka-szentgyörgy alunite examinations of 1940/41 the extreme values are presented. It is to be observed that in the analyses previously published the value of K₂O was calculated from the total amount of alkali sulphates. The present determinations were done by means of a Zeiss flame spectrograph. By the double values the extreme values of alkalics content are presented.

On the basis of the determinations alunite of Iszka-szentgyörgy may be classified as a mixed potassium-sodium alunite with the sodium component prevailing. The thermal dissociation curve of alunite, as prepared in a laboratory tube furnace is shown in fig. 11. The difference between the thermal

dissociation curves of alunite and aluminite is an essential one, although the evaporation of chemically bound water similarly proceeds in a stepwise way; the first molecule leaves, however, at 200° C, the next two, i. e. all the rest between 450—500° C. Only after this does the process of thermal dissociation continue to the vanishing of sulphate attached to alumina.

The white aluminous boulders and nodes, found in the bauxite body at Iszkaszentgyörgy, consist therefore, as originally determined, of alunite. Alunite is hardly distinguishable from aluminite by external appearance, but on the basis of the thermal dissociation curve it is easily and securely discerned, without any chemical analysis.

Aluminite is found at Gánt in the cover and not in the bauxite body itself. It was formed by the secondary acidic alteration of the pyritic Eocene clay. By way of physical investigation methods bauxite minerals were recognized as subordinate constituents among alteration products. Thus, for instance boehmite, one of the primary secretions (Process No 5), is found in the hard-crusted brown skeletons and nodes. In the leached brown crumbling clay lying beneath aluminite, the presence of hydrargillite (3,22 per cent) could be demonstrated.

By the presence of all these minerals evidence is furnished for a possible bauxite formation by acidic alteration under favourable geologic conditions.

The Tichwin (USSR) bauxite occurrence was recognized in 1927 by ANCHELES on the basis of thorough examinations as one formed by alteration of pyrite. In this bauxite significant quantities of alunite (aluminite?) and kaolinite occur at some points, as robust evidence of the alteration process by sulphuric acid, which has not, however, taken place before the formation of bauxite.

In the latest work by GOREZKY—LAVROVICH—LJUBIMOV [5] investigations by VOLKOW are described. Latter considers the Tichwin bauxite to be a deposit formed by the lateritic weathering of Devonian clays.

Alunite (aluminite) formations occurring in Hungarian bauxites are generally recognized as pre- or postgenetic substances. The alunite nodes from Iszkaszentgyörgy offer a typical example for the first case, the alunitic formations from the upper part of the bauxite body at Halimba and Nyirád for the second one. No alunite occurring in our bauxites may be considered with full certainty as syngenetic.

As a final conclusion it can be stated that the complex investigations on the forming of aluminite (websterite) at Gánt have disclosed one of the possibilities of bauxite formation.

SUMMARY

Investigating the formation of aluminite occurring in the cover of bauxite at Gánt it was found that aluminite develops out of pyritic grey clay under oxidative circumstances. This process only takes place if pyritic clay is overlain by limestone, the basic reaction of which

induced aluminite (basic aluminum sulphate decahydrate) to precipitate from the acidic solution of aluminum sulphate formed by oxidation of pyrite from clay minerals. The increase of the quotient $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ during the formation of aluminite out of clay represents a characteristic feature. Its value increases from 0,79 in the underlying yellow clay, to 0,95 in the interbedded leached brown clay and to 1061,0 in the aluminite itself.

Aluminite is always accompanied by gypsum, limonite and even calcite. Hydrargillite and/or boehmite is produced by the secondary decomposition of the products of sulphatic decomposition of the original clay.

Aluminite is always free of titanium. Its free sulphuric acid content is as low as 0,024 per cent, while that of the underlying beds is five times as high (0,141 per cent).

Aluminite generally develops when the parent rock (in this case the clay) holds no compounds of alkali. In the presence of alkali, alunite (potash-alunite or mixed potash-sodium-alunite) is formed.

The bauxite minerals, hydrargillite and boehmite, already appear in the course of the formation of aluminite as products of secondary decomposition processes. Their presence indicates circumstances prevailing in the first phase of bauxite formation in some of the bauxite fields. One of the most thoroughly studied bauxite fields of similar formational circumstances is that of Tichwin in the USSR.

LITERATURE

1. Ферсман, А. Е.: Неметаллические ископаемые. Москва, 1943.
2. Gedeon, T.: Bányászati és Kohászati Lapok. Vol. 83, p. 154, 1950.
3. Gedeon, T.: Földtani Közlöny, Vol. 75/76, p. 36, 1946.
4. Gedeon, T.: Hidrológiai Közlöny, Vol. 13, p. 100, 1933.
5. Gorczy, Lavrovich & Ljubimow: The Bauxite. Moskwa, 1953.
6. György, A.: Bányászati és Kohászati Lapok, Vol. 56, p. 75, 1923.
7. Loginow & Nicolaeu: Isw. Acad. Nauk, No 2, 1953.
8. Vadász, E.: Bányászati és Kohászati Lapok, Vol. 76, p. 422, 1943.
9. Vadász, E.: Földtani Közlöny, Vol. 72, p. 169, 1943.
10. Vadász, E.: M. Áll. Földtani Intézet Évkönyve, Vol. 37, 1946.
11. Vadász, E.: Bauxitföldtan (The Geology of Bauxite), Budapest, 1951.

ГАНТСКИЙ АЛЮМИНИТ

Т. Г. ГЕДЕОН

Резюме

При изучении обстоятельств образования алюминита, найденного в кровле бокситовой толщи гантского месторождения, было установлено, что из колчеданной (мельниковитной) серой глины образуется, при наличии возможности окисления — алюминит.

Этот процесс имеет место лишь в том случае, когда над колчеданной глиной напластовывается известняк, в связи со щелочной реакцией которого из раствора кислого сульфата алюминия, образовавшегося при окислении колчедана из глинистого минерала выделился алюминит (основной десятиводный сульфат алюминия). Для процесса образования алюминита из глины характерно возрастание частного $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{SiO}_2}$ в желтой подстилающей глине — 0,79, в средней бурой выщелоченной глине — 0,95 и в алюмините — 1061.

Алюминит всегда выступает в сопровождении гипса, лимонита и даже кальцита. В первичной глине появляется уже при вторичном расщеплении сульфатов — гидрагиллит и даже бемит.

Алюминит никогда не содержит титана. Содержание свободной серной кислоты — незначительно: 0,024%, а в подстилающей глине — 0,141% (пятикратное количество). Вообще алюминит возникает, когда материнская порода (в данном случае глина) не содержит щелочи. При наличии щелочи образуется алунит (кали-алунит или смешанный кали-натриевый алунит). Минералы, образующие боксит, т. е. гидрагиллит и бемит — появляются как вторичные продукты расщепления уже при возникновении алюминита. Их наличие указывает на первую фазу образования отдельных бокситных месторождений. Из числа месторождений боксита с аналогичными условиями образования пород лучше всего изучено тихвинское месторождение боксита в Советском Союзе.

RECHERCHES SUR LES BAUXITES DE LA HONGRIE

J. KISS

UNIVERSITÉ LORAND EÖTVÖS, BUDAPEST

Manuscrit présenté le 2 juillet 1954

La constitution minérale de la bauxite de Gánt

Les résultats des analyses minéralogiques-pétrographiques et géochimiques que nous avons effectuées au cours de nos recherches sur les bauxites de Gánt élucident de plus près l'origine de sa matière et fournissent de nouvelles données importantes concernant la géologie de la matière bauxitique.

Notre tâche principale a été d'élucider dans ses détails la constitution de la bauxite comme sédiment évolué, dans le but d'obtenir une idée plus large des relations minéralogiques-pétrographiques et géochimiques connues d'une manière lacunaire ou basées encore sur des suppositions. L'importance scientifique de ces recherches consiste en cela que, en partant des faits connus, la question de l'origine de la bauxite pourra trouver une explication reposant sur des bases objectives.

Notre mémoire élucide dans ses détails la constitution minérale de la bauxite de Gánt et l'origine de sa roche-mère, et ses résultats partiels soutiennent aussi de plusieurs côtés les vues de VADÁSZ concernant la formation de la bauxite.

Nous avons poursuivi nos recherches par la détermination des types distinguables par voie macroscopique dans les gisements et par leur examen détaillé au laboratoire. Comme méthode nous nous sommes servis du procédé déjà décrit [10].

Les conditions géologiques de l'occurrence de bauxite située dans les environs de la commune de Gánt (comitat de Fejér) sont bien connues dans la littérature [15, 18, 21, 22, 23, 24, 25]. En ne traitant cette question qu'en général, nous nous occuperons en détail de l'identification du gîte des types de bauxite dans les différents chantiers d'exploitation.

L'ensemble de bauxite de Gánt consiste en plusieurs types distinguables. Ces types sont reconnaissables dans presque toutes les occurrences (Hosszúharasztos I, II, Újfeltárás, Meleges, Angerrét et Bagolyhegy I, II), mais dans certains endroits quelques-uns disparaissent ou confondent dans un autre type sans limites nettes. Il est remarquable que les divergeances macroscopiques et même le manque de certains types correspondent à des changements survenus pendant et après la formation du dépôt de bauxite. Dans ce terrain la bauxite

détritique et pisolithique s'amincit graduellement et puis disparaît en direction est-sud-est (Hosszúharasztos, Újfeltárás), à ouest-nord-ouest (Meleges-Angerrét, Bagolyhegy), cela montre que, dans le terrain précédent la bauxite évoluée s'est déposée nettement le long de la côte, où elle a été remaniée plusieurs fois, ainsi se sont formés des types les plus variés. Le gisement des environs de Bagolyhegy indique déjà la formation d'un dépôt survenue plus loin de la côte (amincissement de la bauxite pisolithique, appauvrissement, diminution des types) où le remuement de la matière de la bauxite a été moindre ou nul. Cette vue est soutenue par le développement plus fort des dépôts éocènes dans cette partie du terrain.

Hosszúharasztos, chantiers I et II

Les mottes de dolomie «karstiques» saillantes sont recouvertes d'une croûte ferrugineuse-limonitique, épaisse de plusieurs centimètres, dans laquelle on trouve par endroits des nids de dolomie pulvérulente. La dolomie pulvérulente se trouve d'une manière dominante dans les parties impressionnées tectoniquement, où l'on pourrait expliquer ce phénomène par le tectonisme et les «anomalies» résidant dans la matière de la dolomie. La croûte limoniteuse indique un processus métasomatique de dimensions moindres, où le fer est présent non seulement comme simple hydrate de fer (limonite), mais aussi comme de l'ankérite — sidérose, ce qui montre que les ions Ca^{++} et Mg^{++} ont été remplacés par des ions Fe^{++} . On peut supposer que le remplacement a pu être plus important, et qu'il y a eu transformation en oxyde-hydroxyde ferrique par suite de l'augmentation ultérieure du degré d'oxydation du milieu.

Par endroits (Hosszúharasztos, Újfeltárás), au-dessus de cette croûte ferrugineuse s'étend une croûte de bauxite riche en fer, avec une teneur de 11,3% de calcite et une teneur considérablement moindre en dolomie. Entre les deux croûtes la transition est graduelle, de même que vers la dolomie. La pseudomorphose en hématite, hydrohématite, d'après le rhomboèdre de la calcite est fréquente (Tableau des analyses, No I—1).

Au-dessus de cette croûte limoniteuse il y a à Hosszúharasztos un type de bauxite de couleur violacée, qu'on ne trouve pas dans les autres occurrences. Son épaisseur surpasse rarement 20 à 30 cm. Son trait caractéristique c'est qu'il renferme des nodules couleur de suie visibles à l'œil nu, dont le matériau s'est avéré, selon les dernières recherches, d'appartenir à une nouvelle espèce de minéral. La bauxite violacée se trouve non seulement au-dessus des mottes de dolomie, on la retrouve aussi, avec une limite plus ou moins effacée, dans le type de bauxite à taches blanches situé au-dessus, mais ici les nodules noirs manquent le plus souvent. (Tableau des analyses, No I—2).

Au-dessus du type de bauxite violacé il y a de la bauxite tachetée de rouge et de blanc, qui suit la direction des mottes de dolomie en une épaisseur variable. (Tableau des analyses, No I—3.)

Le type le plus répandu, aussi bien en étendue qu'en épaisseur, est la bauxite dense d'un jaune-clair qui renferme par endroits, surtout dans sa partie inférieure, des taches de bauxite à contours nets. Les taches d'un blanc de neige sont la continuation évasée des veines capillaires, rarement larges de quelques centimètres, venant de l'horizon supérieur. Leur origine est due sans doute à un processus épigénique. Autour des restes de racines végétales (récentes?) en voie de carbonisation, et dans leur prolongement on peut bien observer un commencement de décoloration de la bauxite et l'élargissement des veines, ce qui permet d'expliquer la formation des taches de bauxite blanches par l'effet des acides humiques en solution.

La dissolution du fer a eu lieu le long des fissures et puis aux endroits où les solutions ont séjourné plus longuement. (Tableau des analyses, No I—4.)

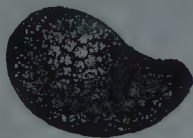


Fig. 1.

La signification stratigraphique de ce type de bauxite réside en ce que c'est d'ici que provient le seul vestige végétal connu jusqu'ici : des sporangiums caractérisant la famille de fougères *Osmundaceae*, dont l'apogée s'est étendue au Jurassique, au Crétacé inf. et à l'Eocène inf. Quoique ce fossil lui seul ne fixe pas l'âge de la formation du dépôt bauxitique, son importance consiste en ce qu'il nous renseigne sur les conditions du climat de cette époque, il signale un milieu chaud — humide — marécageux. Selon les renseignements de la littérature on ne peut pas exclure le pouvoir accumulateur d'aluminium de cette fougère, ainsi elle a pu jouer un rôle direct dans la formation de la bauxite.

Dans sa partie supérieure ce type présente des signes de stratification signalant une accumulation survenue dans de l'eau. Dans la partie nord-est de Hosszúharasztos il y a par endroits des cavités hautes de plusieurs mètres et d'un diamètre de 0,5 mètre environ, tapissées par une couche de calcite épaisse de 5 à 20 centimètres, dont la paroi située vers l'intérieur de la cavité est recouverte d'aragonite d'un aspect spécial et d'une belle apparence, mais qui s'est déjà transformée presque entièrement en calcite (Fig 2.). On voit aussi souvent des stalactites denses et capillaires. Ces formations carbonatées sont le produit de l'eau ascendante, à température «élevée». La précipitation a eu lieu le long de failles post-éocènes concernant également la dolomie

et la bauxite, plongeant sous 70° — 75° dans la direction 135° — 315° nord-ouest. Ces solutions chaudes ont causé des changements notables dans la matière de la bauxite : une partie de Al_2O_3 est entrée en solution, la silice s'est enrichie relativement sous forme de kaolinite et de quartz, formés dès l'origine ou postérieurement. Il y a eu aussi quelque enrichissement en Fe_2O_3 , peut-être en V_2O_5 et en alcalis. Mais en général il y a lieu de lessivage. Les changements causés par les eaux hydrothermales sont illuminés par les données du poste I—5—5a du tableau des analyses.

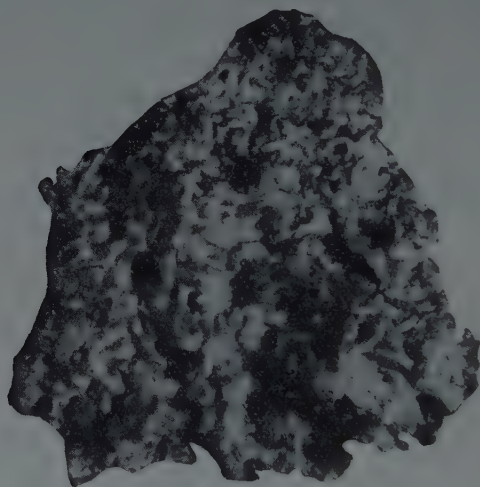


Fig. 2.

Au-dessus du type précédent on voit une couche d'un type de bauxite spécial, nommé «agglomérat» de bauxite par VADÁSZ, qui en explique l'origine par des phénomènes de solifluction. Selon nos observations nous avons pu établir que ce type de bauxite détritique, formé de blocs de dimensions variables, est le résultat de l'entassement du matériau causé par un déplacement vertical survenu entre les mottes saillantes de dolomie, où la bauxite a été réduite en blocs anguleux, et par suite du frottement, en pièces quelque peu arrondies. Ces fragments ont été cimentés ensuite par des solutions bauxitiques. Cette explication est soutenue par la stratification faiblement arquée des couches eocènes qui se trouvent au-dessus (voir Coupe No 1), qu'on peut aussi expliquer de la même manière par un déplacement vertical suivi du rétrécissement de l'espace. Ce type de bauxite a une texture fort variable, par endroit il y a une transition graduelle entre le matériau cimentant et le détritit fin, ce qui a produit la structure «tigrée» caractéristique. Mais il consiste surtout en fragments anguleux et porte avec justice la dénomination «agglomérat».

Dans sa partie supérieure, immédiatement sous l'ensemble pisolithique, les blocs consistent en bauxite pisolithique, ce qui prouve que la formation du

type structural a eu lieu par suite d'un mouvement survenu après la formation des pisolithes (Tableau des analyses, No I—6).

Au-dessus du type précédent il y a un gîte de bauxite pisolithique d'épaisseur variable. Il soutient des bandes d'argile rouge, puis il est recouvert par cette même matière dénommée terres des peintres, appartenant déjà à l'ensemble éocène et qui clôt le gisement de Hosszúharasztos.

La couche de bauxite pisolithique devient graduellement plus mince vers la partie nord-est du gisement. Sa texture est très variable. On rencontre une variété dans laquelle les interstices du détritux bauxitique fin, un peu anguleux, sont remplies surtout d'une substance formée de kaolinite et de boehmite, autour de laquelle, après sa cimentation, les solutions infiltrées se sont précipitées d'une façon rythmique. Il n'est pas rare de voir des pisolithes formés autour



Fig. 3.

d'un grain préexistant ou qu'il a été ingéré des ooïdes déjà presque entièrement formés. Par endroits la structure pisolithique a évolué autour d'un test d'origine organique. L'*Ostracode* trouvé dans le noyau pisolithique supérieur de l'ensemble pisolithique indique probablement un faciès à eau douce. On peut supposer que le fossile mentionné, provenant de couches d'eau douce, a été apporté par les eaux en même temps qu'a eu lieu la formation des pisolithes (Tableau des analyses, No I—7).

L'épaisseur de l'argile rouge du toit est variable. En général l'argile est rouge et dense, par endroits elle est bigarrée avec des taches brun pâle et blanchâtres. Une partie intégrante caractéristique de sa structure consiste en une formation branchue rappelant les racines des plantes. Quant à sa composition on en peut distinguer deux sortes : *a*) elle est composée surtout d'oxyde de fer et de kaolinite avec très peu de boehmite, *b*) elle a l'air d'un stalactite et contient du cobalt, du nickel, du chrome et du manganèse. La première est une formation capillaire brun-rouge, l'autre a une couleur noir grisâtre ou noire. Nous la considérons comme le produit d'une précipitation rythmique ayant lieu des solutions s'infiltrant le long des fissures. On peut bien observer la terminaison

conique de la première ainsi que la terminaison sphérique de la deuxième. Leur absence dans les couches plus profondes peut être en relation avec un phénomène dépendant du potentiel redox des cations à valence changeable qui empêche leur migration. La deuxième forme diffère des formations semblables de la bauxite violacée quant à la forme et la répartition des cations mentionnés. A l'exception de Hosszúharasztos, les autres occurrences ne contiennent pas de telles formations. Mais on y voit souvent des stalactites limonitiques (Fig. 3 et Tabl. III/1).

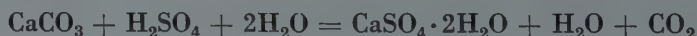
Le phénomène épigénique observé sur la paroi nord-ouest de Hosszúharasztos éclaircit sous un angle nouveau le processus géochimique de la formation de l'alunite. De nos jours on observe la formation d'un dépôt de gypse, d'alunite, de limonite et de soufre natif à partir de l'eau de source provenant de la marne éocène et s'écoulant le long de la paroi de la bauxite.



Fig. 4.

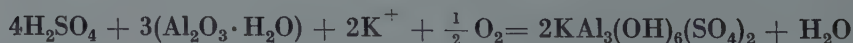
Nous expliquons la formation de ce dépôt par l'effet de l'acide sulfurique provenant de l'oxydation de la riche teneur en pyrites de l'ensemble éocène se transformant d'abord, par suite de réactions connues, en sulfate ferrique qui, par la réduction de la pyrite, donne naissance au soufre. Le sulfate ferrique en surplus se décompose en limonite et en acide sulfurique. Nous interprétons la formation du gypse et de l'alunite de la manière suivante :

Selon l'équation



le carbonate de la marne se transforme en gypse et en acide carbonique.

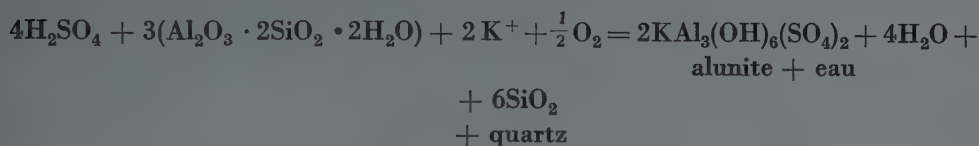
Selon l'équation



la boehmite de la bauxite donne de l'alunite et de l'eau.

La succession des précipités commence avec le gypse et continue avec l'alunite. On peut bien voir que dans la partie d'en haut de l'eau s'infiltrant c'est le gypse qui domine, tandis que plus bas c'est l'alunite. Dans les dépôts plus anciens les nodules englobent aussi des cristaux de gypse (Fig. 4).

Nous dérivons de l'illite la teneur en potassium, qui se sépare de la maille de l'illite sous l'action de l'acide carbonique formé après la précipitation du gypse, puis sous l'action de l'acide sulfurique et qui forme des sels de potassium bien solubles. L'augmentation de la teneur en quartz libre à l'endroit de la précipitation de l'alunite montre que l'alunite se forme aussi des minéraux d'argile silicatés (kaolinite, illite) :



Cette équation ne rend pas compte entièrement de l'augmentation relative du quartz libre. L'analyse de l'eau du «lac de la mine» (où l'eau de la source s'accumule) montre que la teneur en acide silicique (H_2SiO_3) en solution est de 0,1 mg/litre et celle de l'acide carbonique (HCO_3^-) 83,6 mg/litre, ce qui indique qu'avec un pH 7—8 non seulement la majeure partie de la silice est restée en solution, mais aussi une partie de l'aluminium. Les résultats de l'analyse sont les suivants (SARLÓ—M. FÖLDVÁRI) :

Cations	mg/litre	Equivalents selon <i>Than</i>	Anions	mg/litre	Equivalents selon <i>Than</i>
K ⁺	1,50	0,14	Cl ⁻	16,80	1,70
Na ⁺	17,00	2,66	Br ⁻	—	—
Ca ⁺⁺	391,80	70,27	J ⁻	—	—
Mg ⁺⁺	91,10	26,93	HCO ₃ ⁻	83,60	4,92
Fe ⁺⁺	0,03	—	SO ₄ ⁻⁻	1241,70	92,86
NH ₄ ⁺	traces	—	NO ₃ ⁻	9,00	0,52
Mn ⁺⁺	traces	—	NO ₂ ⁻	très faible	—
		100,00%	S.....	—	—
			H ₂ SiO ₃	9,10	—
					100,00%

Résultats de l'analyse spectrale :

fer	traces
aluminium	traces
silicium	traces
bore	traces
manganèse	faibles traces
titane	non décelable
vanadium	non décelable

Alcalinité : 1,37, degré hydrométrique total : 75,98, degré hydrométrique dû aux carbonates : 3,84, résidu fixe à 110° 2030,0 mg/litre, réaction envers la phénolphthaléine : acide (pH 7—8). En somme l'eau est très dure, elle renferme surtout les sulphates du calcium et du magnésium.

Újfeltárás. Angerrét (Meleges). Bagolyhegy

Le terrain exploité jusqu'au mur dans la mine Újfeltárás présente un aspect spectaculaire de la surface karstique de la dolomie. Les types de bauxite de cette exploitation ne sont pas entièrement identiques à ceux de Hosszúharasztos. Le type violacé situé au-dessus de la dolomie manque et les types jaune-clair et tachetés de blanc se confondent. Les taches de bauxite blanc de neige sont resserrées en une toute petite espace. Il est probable que le type à taches blanches d'ici et le type blanc de neige Hosszúharasztos représentent des types complémentaires.

On ne trouve non plus le type de bauxite détritique, à sa place il y a de la bauxite rouge, dense, à matière identique. C'est sur sa surface ridée, érodée, que gît l'ensemble pisolithique situé au-dessus. Dans le profil de Újfeltárás l'argile rouge du mur est absente, tandis qu'à Hosszúharasztos elle est représentée en deux niveaux. Le gîte lenticulaire d'argile rouge observé dans la bauxite pisolithique peut être considéré comme un type équivalent à l'argile rouge.

En comparaison avec le précédent, on voit des divergences notables dans le profil de l'exploitation située à Angerrét, où l'on ne peut distinguer que cinq types contre les sept types de Hosszúharasztos. Il manque ici l'argile rouge, de même que la variété à taches blanches située au-dessus de la dolomie. Le type détritique rouge situé au-dessous de la bauxite pisolithique est ici équivalent à l'agglomérat bauxitique, la structure du premier différant de celle de la seconde en tant que les fragments ne sont pas devenus cimentés ultérieurement. La variété de bauxite violacée qui se trouve dans ce type, ainsi que dans le type jaune-clair, n'est identique que pour la couleur, parce que sa composition minérale est toute différente de celle de la bauxite violacée de Harasztos. La croûte fortement limoniteuse au-dessus de la dolomie manque aussi, à sa place il y a une matière blanc grisâtre, d'un toucher quelque peu grassex.

La coupe de Meleges présente les mêmes types que celle de l'Angerrét.

La coupe de Bagolyhegy diffère entièrement des coupes esquissées. Son profil est plus homogène et il est constitué d'un plus petit nombre de types. Un trait intéressant c'est que sa formation, équivalente à l'argile rouge, présente nettement un remaniement par la mer éocène. Il est caractérisé par la petite teneur en pisolithe et, dans sa partie supérieure, par des raies brun jaunâtre, puis rouge verdâtre.

L'analyse chimique et l'examen microminéralogique des types de bauxite de Hosszúharasztos élucident des processus géochimiques intéressants. Les analyses révèlent tout d'abord la parenté géochimique des types de bauxite du toit et du mur. Il y a un certain parallélisme dans l'occurrence des cations à valence changeable qui se sont enrichis relativement :

dans le mur : Fe, Cr, Co, Ni, V, Mn

dans la couche moyenne : Al, Fe, Ti

dans le toit : Fe, Co, Cr, V, Ni, Mn

Le degré d'oxidation calculé d'après la formule $\frac{2\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{FeO}}$ varie selon les cations mentionnés, c'est-à-dire qu'il est le plus grand dans le mur et le toit, tandis qu'il s'est formé dans les couches moyennes un champ de réduction.

Tableau comparatif des types

Hosszúharasztos I-II	Újfeltárás	Angerrét et Meleges	Bagolyhegy
Couches de couverture éocènes			
argile rouge	manque	manque	manque
bauxite pisolithique	manque	manque	manque
argile rouge	manque	manque	argile «rouge» à bandes multico- lores
bauxite pisolithique	bauxite pisolithique, avec des bandes d'argile rouge	bauxite pisolithique avec des taches violacées	bauxite brun jau- nâtre à pisolithes
bauxite jaune clair — brun jaunâtre, fou- gères <i>Osmundaceae</i> , bauxite rayée à ta- ches blanches	bauxite jaune clair avec des taches blanches	bauxite jaune clair	bauxite dense brun jaunâtre bauxite dense rouge
croûte violacée à mi- néraux de cobalt	manque	manque	manque
croûte de «bauxite» riche en fer	manque	argile bauxitique au toucher grassex	écorce de «bauxite» riche en fer
croûte de fer carbonaté avec de la dolomie pulvérulente	croûte de fer carbo- naté avec de la dolomie pulvéru- lente	appauvri, devenu «improductif»	appauvri, devenu improductif
dolomie principale	dolomie principale	dolomie principale	dolomie principale

La formation de ces trois zones a eu lieu au cours de l'accumulation de la bauxite et même dans un certain degré au cours de sa formation.

Les constituants principaux des différents types du profil varient de la manière suivante en fonction du degré d'oxydation et du pH :

1. L' Al_2O_3 s'enrichit surtout dans la partie moyenne du gisement.
2. La quantité de Al_2O_3 et TiO_2 varie parallèlement. (C'est BÁRDOSY qui a attiré mon attention à ce fait).
3. Les variations de Fe_2O_3 sont une fonction du pH.

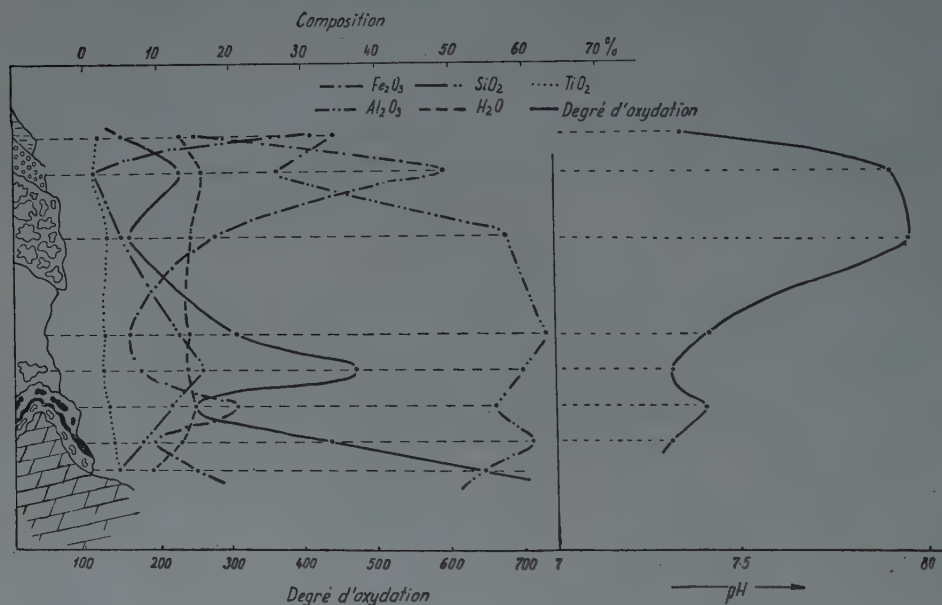


Diagramme N° I

La composition minérale de la bauxite de Gánt

Quant à la constitution minérale de la bauxite de Gánt nous possédons les analyses de NÁRAY-SZABÓ et de NEUGEBAUER, puis plus récemment les analyses aux rayons X de NEMECZ et les analyses thermiques de Mme FÖLDVÁRI. De ces analyses il résulte que le trait caractéristique de la bauxite de Gánt c'est sa teneur en boehmite et en hématite avec un peu de kaolinite. Nos recherches concordent bien avec ces constatations. En outre nous nous sommes occupé en détail de la détermination des constituantes rares et de leur rôle.

La bauxite de Gánt diffère considérablement de la bauxite de Nézsa quant à sa composition minérale et la répartition quantitative des composants [10]. La quantité des minéraux lourds excède rarement 0,5% de la roche.

Constituants invariables

Zircon, spinelles, chromite

La teneur en zircon de la bauxite de Gánt est insignifiante. Quant à son apparence morphologique on voit une différence essentielle contre le zircon de la bauxite de Nézsa, où la forme caractéristique est la combinaison du prisme et de la bipyramide (110), (100). Ici le type dominant est la forme (100) et la bipyramide. Les inclusions sont très rares et apparaissent surtout dans les cristaux excédant 140 microns, mais leur variabilité est la même que dans les cristaux de Nézsa. La radioactivité de la bauxite de Gánt est probablement liée à la teneur en thorium du zircon, quoique les grandes valeurs d'émission notées jusqu'ici [13] indiquent que la très petite teneur en thorium du zircon ne peut être responsable que pour une fraction des valeurs de rayonnement.

Le groupe des alumo-spinelles est en général représenté par deux types : l'hercynite — pléonaste vert, vert foncé et la picotite, un spinelle chromé brun jaunâtre-rouge. En général, on peut observer que l'apparition de ces spinelles est étroitement liée à la chromite, leur manque indique que la chromite manque aussi, avec quelques exceptions. En général ils sont formés de fragments anguleux.

La chromite est présente en cristaux gris acier, de développement octaédrique pour la plupart, parfois on y reconnaît aussi la face (100). Selon nos observations, outre la chromite, allotigène on peut aussi en supposer d'origine épigénique. La formation épigénique d'une partie du minéral est indiquée par la forme intacte des cristaux. En outre, nous avons observé la présence du chrome dans le minéral globuleux d'un noir de suie, d'une formation nettement épigénique. Le chrome faisait partie originalement de la picotite et de la chromite, l'ion Cr^{+++} rendu libre par la décomposition de ces minéraux s'est déposé de nouveau comme chromite ou il est devenu un constituant d'un autre minéral.

Le berillium se comporte analogiquement au chrome. Nous avons pu le déceler aussi dans le minéral globuleux mentionné, ce qui signifie que le minéral béryl se dissout sous certaines conditions et que le berillium a un certain pouvoir de circuler. Le béryl est relativement très rare. Sa fréquence est considérablement moindre que dans la bauxite de Nézsa. Il est présent comme débris de cristaux angulaires verts — vert d'émeraude.

Le corindon est un minéral très rare et forme surtout des débris de couleur bleu céleste-bleu d'encre.

Autres minéraux silicatés allotigènes

A Gánt les silicates les plus fréquents sont les micas, puis la tourmaline, des membres de la famille des piroxènes-amphiboles et parfois le grenat. Les micas sont représentés surtout par la chlorite rappelant la pennine, puis la

muscovite et parfois par des écailles décolorées de biotite. Ces minéraux sont dispersés isolément ou bien ils forment de petits amas détritiques : phyllites à séricite, quartzite à séricite, micaschistes, schistes chloriteux, en fragments de 0,5 à 1 mm de grosseur.

La chlorite est généralement d'un développement allotigène, mais parfois on peut observer des écailles de biotite présentant à leurs bords la transformation en chlorite. La chlorite et la muscovite se trouvent généralement ensemble, mais elles ne sont pas présents dans tous les types et parfois elles apparaissent aussi seules. Ordinairement elles forment de petits amas écailleux, parfois on observe aussi des écailles pseudo-hexagonales dentelées.

La tourmaline se distingue par la constance de sa coloration et de sa stature. Ses dimensions varient entre 140 à 180 microns. Les grains plus gros sont très rares et dans ce cas ils sont toujours usés et ont une forme ovoïde. Souvent ils renferment des minéraux noirs isotropes, encore non identifiés. Quelques cristaux ont une forme propre (hklo) résultant de la combinaison du prisme et de la pyramide trigonale. Généralement les cristaux sont bruns, brun verdâtre. La plupart est certainement d'origine métamorphique, mais selon les indices il y a aussi de la tourmaline provenant d'une roche granitique.

Le groupe des pyroxènes est représenté par le diopside, qui se présente sous forme de petits débris anguleux et parfois de grains quelque peu usés. Il est relativement rare et ne se trouve pas dans tous les types de bauxite. Le groupe des amphiboles est représenté par des fragments de cristaux prismatiques verts ou vert clair, qu'on a pu identifier, par leur pléochroïsme, leur indice de réfraction et leur extinction comme de l'actinolithe. Elle est très rare (dimensions : 80 à 140 microns).

Le grenat se trouve dans presque tous les types sous forme de débris anguleux rose pâle et incolores.

Les minéraux du fer et du titan

Parmi les minéraux lourds de la bauxite de Gánt dominant l'hématite et l'ilménite. Leur forme est une combinaison du rhomboèdre (10 $\bar{1}$ 1) et de la base (0001). Il est remarquable qu'on ne peut pas les distinguer pas même par des réactions microchimiques. Presque chaque cristal contient du titane. On voit aussi souvent l'accrolement orienté du rutile et de l'hématite. Les analyses chimiques et l'examen minéralogique indiquent que le TiO_2 forme partie surtout de l'hématite, parce que la quantité du rutile-anatase est considérablement moindre que les valeurs de l'analyse et la quantité de FeO non plus ne signale pas une teneur considérable d'ilménite. Selon l'examen au microscope employé pour l'examen des minerais opaques le gros des cristaux d'hématite de la bauxite de Gánt renferme du rutile et plus rarement de l'ilménite, accolés parallèlement

à l'hématite. Il est à supposer toutefois qu'une partie du titan est présente dans la kaolinite également.

La teneur en fer provient surtout, outre l'hématite, de la limonite, la goethite et rarement de la pyrite. Par endroits la limonite forme des nodules sphériques, dont l'intérieur est rempli par des aiguilles de goethite faiblement rougeâtres, rappelant une géode (fig. 5).



Fig. 5.

Les minéraux du groupe rutile-anatase consistent surtout en petits fragments de forme de lattes ou de plaques. Parfois ils sont usés. On n'observe pas la transformation de l'ilménite en rutile.

Un constituant allotigène de la bauxite de Gánt est l'or natif (90 à 100 microns). Son apparition se rattache surtout à la bauxite rouge brun. L'or natif consiste ordinairement en petites paillettes aux bords usés.

Les minéraux de Mn, Co, Ni, V, Cr, (Ba, Ca, P)

Dans la croûte de bauxite violacée au-dessus de la dolomie, ainsi que dans l'argile rouge du mur, on voit des formations stalactitiques — nodulaires. Leur distribution n'est pas uniforme, par endroits elles sont plus fréquentes, mais ordinairement on ne les voit que rarement, dispersées dans la masse. Dans la partie NE il y en a 1,01%, au NW 1,09% en poids. Leur composition varie en raison directe avec le poids spécifique (2,7 à 4,3). Elles se dissolvent dans l'acide chlorhydrique bouillant, mais une partie de leur masse reste insoluble sous forme de nodules blancs kaolinitiques. Il est probable que leur formation a commencé par un noyau kaolinitique actif, d'origine épigénique, et celui-ci a fixé les cations mentionnés par adsorption, puis par combinaison chimique. Au microscope polarisant elles présentent une anisotropie rappelant la réflexion de la pyrolusite, indiquant qu'elles ont une structure cristalline. La teneur en manganèse relativement élevée indique que le minéral est un wad asobolanique, mais sa composition diffère beaucoup des données de la littérature. La composition chimique provenant d'un type violacé est la suivante, selon l'analyse de Mme FÖLDVÁRI :

MnO ₂	11,57%
Fe ₂ O ₃	2,02
Al ₂ O ₃	6,17
TiO ₂	traces
(Cu, As, Sb)	0,36
Cr ₂ O ₃	0,02
CoO	2,09
NiO	0,70
V ₂ O ₅	0,01
Résidu insoluble	58,14
Perte au feu	17,16
	<hr/>
	98,24%

Éléments en traces :

Ge, Be, Mo, K (faible)

Ne sont pas présents :

W, Pb, Zn, Ba, Na

En rapportant les chiffres de l'analyse au total du type de bauxite en question, on obtient les valeurs suivantes :

cobalt	179,9	g/tonnes
nickel	59,9	
chrome	1,47	
manganèse	796,9	
vanadium	0,01	

L'analyse d'un échantillon provenant de l'argile rouge a donné, selon l'analyse de Mme FÖLDVÁRI :

MnO ₂	2,69%
Fe ₂ O ₃	27,40
Al ₂ O ₃	8,48
TiO ₂	traces
(Cu, As, Sb)	0,10
CoO	1,34
NiO	0,27
Cr ₂ O ₃	0,01
V ₂ O ₅	traces
Résidu insoluble	43,49
Perte au feu	16,22
	<hr/>
	100,00%

Éléments en traces :

Ba, K, Na faible, Mo?

Sont absents :

Ge, W, Pb, Zn.

De l'analyse du minéral et de la roche-mère il résulte que ce minéral n'est pas le seul porteur du vanadium, du chrome et du manganèse. Une partie du vanadium est probablement liée à la kaolinite et à l'oxyde de fer. La probabilité de cette dernière hypothèse est soutenue par les variations parallèles du

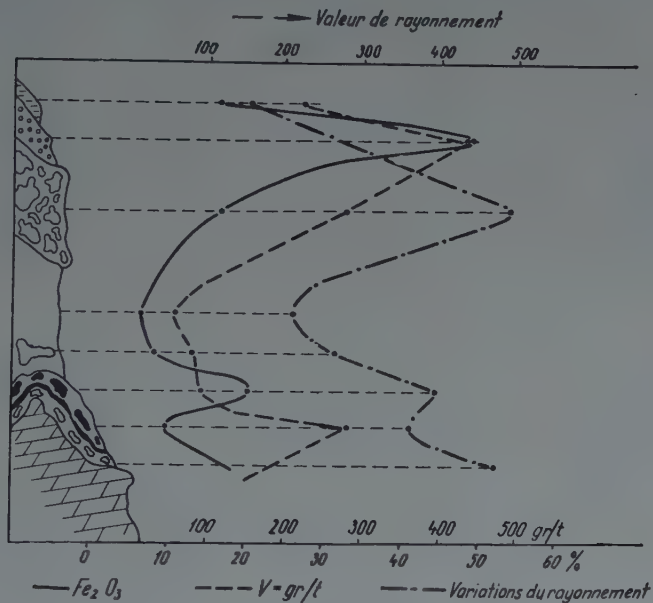


Diagramme No II

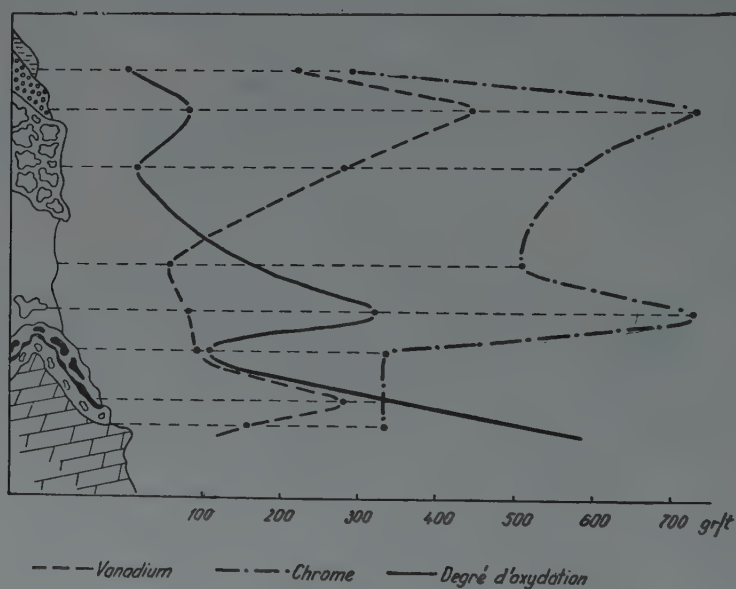
fer et du vanadium. Selon les observations de K. VARGA il y a quelque parallélisme entre la teneur en vanadium et les variations de l'intensité du rayonnement, ce qui est une preuve pour la connexion entre le vanadium et l'uranium. On observe un parallélisme plus proche entre le fer ferrique et l'élément rayonnant, ce qui fournit une explication évidente dans le cas de l'uranium (diagramme II).

Hormis le minéral vanadifère mentionné on n'a pas réussi de déceler un autre minéral du vanadium.

La distribution du vanadium et du chrome est figurée au diagramme III, qui montre que la teneur en V et Cr est une fonction du degré d'oxydation et, en partie, du pH (Diagramme No III).

L'acide phosphorique est présent dans la bauxite de Gánt dans les petits cristaux lattiformes, usés pour la plupart, du minéral très rare, l'apatite. Sa fréquence est moindre que la valeur calculée d'après les analyses, ce qui montre qu'il peut aussi être présent sous une autre forme difficilement reconnaissable au microscope (phosphorite?).

Le baryum se présente sous la forme de barytine, commune surtout dans l'argile rouge du toit. Sa quantité baisse considérablement dans le type pisolithique, elle manque entièrement dans les horizons plus profonds. Sa forme est tabulaire, allongée selon l'axe «a», avec les formes (001, 010), (hk0). Les cristaux sont transparents, d'un éclat vitreux, ou translucides opalisants. Rare-



ment ils sont bleu pâle, ce qui peut aussi indiquer une teneur en strontium. Mais pour la plupart les cristaux sont angulaires, détritiques, singulièrement zonés, en suite de leur formation rythmique. Sa formation est nettement épigénique et s'est évoluée d'une manière analogue à la ségrégation de l'alunite et du gypse. Son absence dans les horizons inférieurs peut être expliqué par le manque d'acide sulfurique, que les sels de baryum se libérant probablement des feldspaths (celsiane, hyalophane) ont entièrement fixé déjà dans l'argile rouge du toit.

Le calcium et le magnésium se rattachent à différents minéraux. Le calcium se trouve dans l'apatite, le gypse, la calcite et la dolomie, le magnésium dans la dolomie, les spinelles et autres minéraux silicatés (diopside, tourmaline).

La calcite et le gypse se trouvent surtout dans les types situés vers le toit et la dolomie dans ceux près du mur.

C'est ici qu'on doit ranger le minéral sulphaté, non encore identifié qui contient, hors le sodium, aussi d'autres cations. En général il est esquilleux-détritique, d'un éclat vitreux, avec beaucoup d'inclusions et de bulles d'air. On le rencontre surtout dans le niveau de bauxite moyen.

Constituants allitiques et siallitiques, quartz

Le minéral allitique dominant de la bauxite de Gánt est la boehmite déjà mentionnée. La boehmite cristallisée est relativement rare, elle consiste surtout en agglomérats submicroscopiques (gel d'alumine). Le fait qu'il s'agit de la boehmite est indiquée par le poids spécifique et l'indice de réfraction. La boehmite cristallisée forme généralement deux variétés : a) de petits cristaux de 150 à 200 microns, limpides, à éclat de nacre et b) de formations écaillueuses, atteignant souvent 1 mm, d'un clivage facile. La dernière forme présente parfois une transition vers la boehmite limpide. Nous avons établi la distribution quantitative de la boehmite dans le profil de Hosszúharasztos en partant des données de l'analyse et la fréquence déterminée au microscope. Nous n'avons pas pu nous servir de la méthode excellente de VENDEL à cause des difficultés techniques, ainsi dans les autres coupes nous nous sommes restreints à une évaluation qualitative.

Pour calculer le pourcentage de la boehmite nous avons tout d'abord établi la quantité de la silice dans le quartz libre et le zircon. La teneur en silice non exprimable en pourcent des autres constituants est négligeable (micas, tourmalines, grenats, etc.). En soustrayant la quantité de la silice contenue dans le quartz libre et le zircon de la silice totale on obtient la silice de la kaolinite. La quantité de l'illite est insignifiante, par conséquent nous l'avons ajouté à la kaolinite. Ensuite on obtient par le calcul :

Q :	chiffre moléculaire de la silice totale
S :	silice contenue dans le quartz libre et le zircon
Q - S :	chiffre moléculaire de la silice de la kaolinite
A :	chiffre moléculaire de l' Al_2O_3 totale
K :	chiffre moléculaire de l' Al_2O_3 de la kaolinite
A - K :	cette valeur sert à calculer la boehmite et l'hydrargillite (s'il y en a), d'après les proportions réelles. Un surplus de Al_2O_3 éventuel figure dans les minéraux aluminifères présents (p. ex. spinelles)
H :	chiffre moléculaire de l'eau de constitution
h :	la quantité de l'eau de constitution de la kaolinite
k :	l'eau de constitution de la boehmite et de l'hydrargillite
H - (h + k) :	l'eau de constitution de la «limonite»

Les éléments restants nous ont servi pour calculer les minéraux respectifs en partant de nos déterminations microscopiques. Nous avons réuni dans le tableau II la composition minérale de la coupe de Hosszúharasztos, pour les autres nous donnons la distribution statistique de leurs composants (Tableaux des analyses III, IV, V et VI).

L'hydrargillite joue à Gánt un rôle entièrement subordonné, parfois elle manque complètement, parfois sa quantité excède 10%. En général elle forme de petits amas écailleux.

La kaolinite est présente dans tous les types de bauxite, sa quantité est variable. Généralement elle forme de fines écailles et parfois des formations ressemblant à la vermiculite.

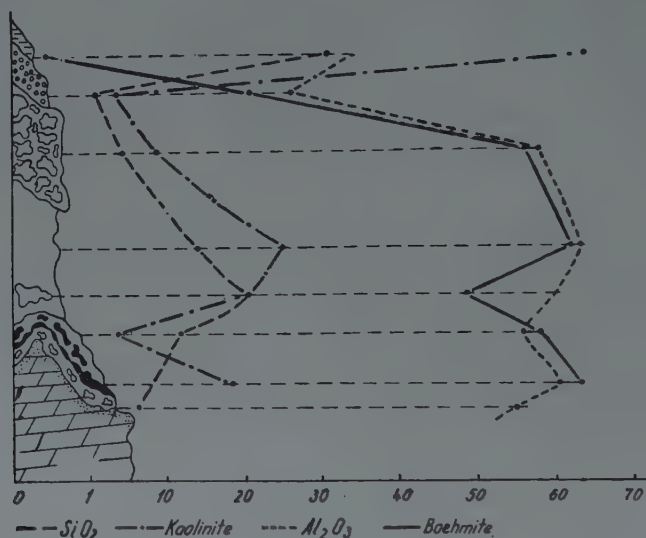


Diagramme No IV

Corrélation de l' Al_2O_3 et de la boehmite, ainsi que du SiO_2 et de la kaolinite dans la bauxite du chantier I à Hosszúharasztos

La quantité du quartz libre atteint rarement 1%. Il est présent en formes très variables : a) débris limpides, b) quartzite finement granulée, c) débris de séricite-quartzite, d) débris de quartz des filons (?) en lamelles minces, e) débris de silex et f) des macles triples idiomorphes d'une grosseur de 300 microns environ, de formation épigénique. Hormis le quartz de formation épigénique ultérieure le reste est surtout d'origine métamorphique et, en partie, sédimentaire (silex). On n'a pas pu déceler des dépôts de silice colloïdale dans les coupes actuelles.

A titre complémentaire nous avons aussi analysé le résidu insoluble de la dolomie du mur des différents chantiers et de la dolomie pulvérulente. Les résultats des analyses sont les suivants :

Dolomie pulvérulente
(Hosszúharasztos, passage souterrain)

Résidu insoluble	1,44%
sa composition minérale :	
kaolinite	95,0% = 1,37%
quartz	3,0
muscovite	1,0
ilménite	1,0
	<hr/>
	100,0%

Dolomie pulvérulente
(Meleges)

Résidu insoluble	0,31%
sa composition minérale :	
dolomie	35,0%**
limonite	32,0
quartz	15,0
kaolinite	14,0 = 0,04%
muscovite	2,0
tourmaline	1,0
ilménite	1,0
	<hr/>
	100,0%

Dolomie dense
(Angerrét)

Résidu insoluble	0,6%
dolomie	42,0%**
kaolinite	26,0 = 0,01%
limonite	23,0
quartz	7,0
muscovite	1,0
corindon	1,0
	<hr/>
	100,0%

** Des cristaux de dolomie épigéniques insolubles dans HCl.

Comme il est à voir, le résidu insoluble de la dolomie pulvérulente de Hosszúharasztos consiste surtout en un minéral d'argile (kaolinite), correspondant 13,7 kg/t. Ce chiffre paraît être en faveur de la théorie beaucoup discutée de

a «terra rossa», selon laquelle la bauxite serait le résidu de l'altération de roches carbonatées. La haute teneur en minéral d'argile de la dolomie pulvérulente est, dans ce cas, certainement secondaire, et il s'est produit par infiltration de la matière déjà existant de la bauxite, parce que la dolomie pulvérulente est située immédiatement sous le corps bauxitique. L'origine secondaire du gros du minéral d'argile est soutenue d'autre part par l'analyse d'un échantillon de la dolomie pulvérulente provenant d'une autre partie de Gánt (Meleges), dont le résidu insoluble est de 0,3% et sa teneur en minéral d'argile atteint à peine 1,4 kg/tonnes. Le résidu insoluble de la dolomie non altérée est de 0,06%, et sa teneur en minéral d'argile est seulement 0,1 à 0,2 kg/t. La roche-mère dolomitique contient donc les minéraux d'argile formant la matière de base de la bauxite en si petite quantité, qu'elle ne pouvait jouer qu'un rôle accessoire dans la formation de la bauxite.

RÉSUMÉ

1. La bauxite de Gánt, d'après sa constitution minérale allotigène est le produit d'altération de roches surtout métamorphiques. Ces roches métamorphiques avaient surtout un caractère épizonal acide et basique; a) séricitophyllites, séricitoschistes, micaschistes, b) chloritoschistes, minerais de chrome, spinelles etc.

2. La distribution des minéraux allotigènes présente une certaine rythmicité, ce qui peut être expliquée par le changement de la base d'érosion survenu en même temps que la formation de la bauxite.

3. La présence à Gánt d'une fougère de la famille des *Osmundaceae* indique un milieu chaud-marécageux à l'époque de la formation et de l'accumulation de la bauxite. On peut supposer que le pouvoir accumulateur d'aluminium de cette fougère a pu aussi jouer un certain rôle.

4. La formation de l'alunite est un phénomène épigénique.

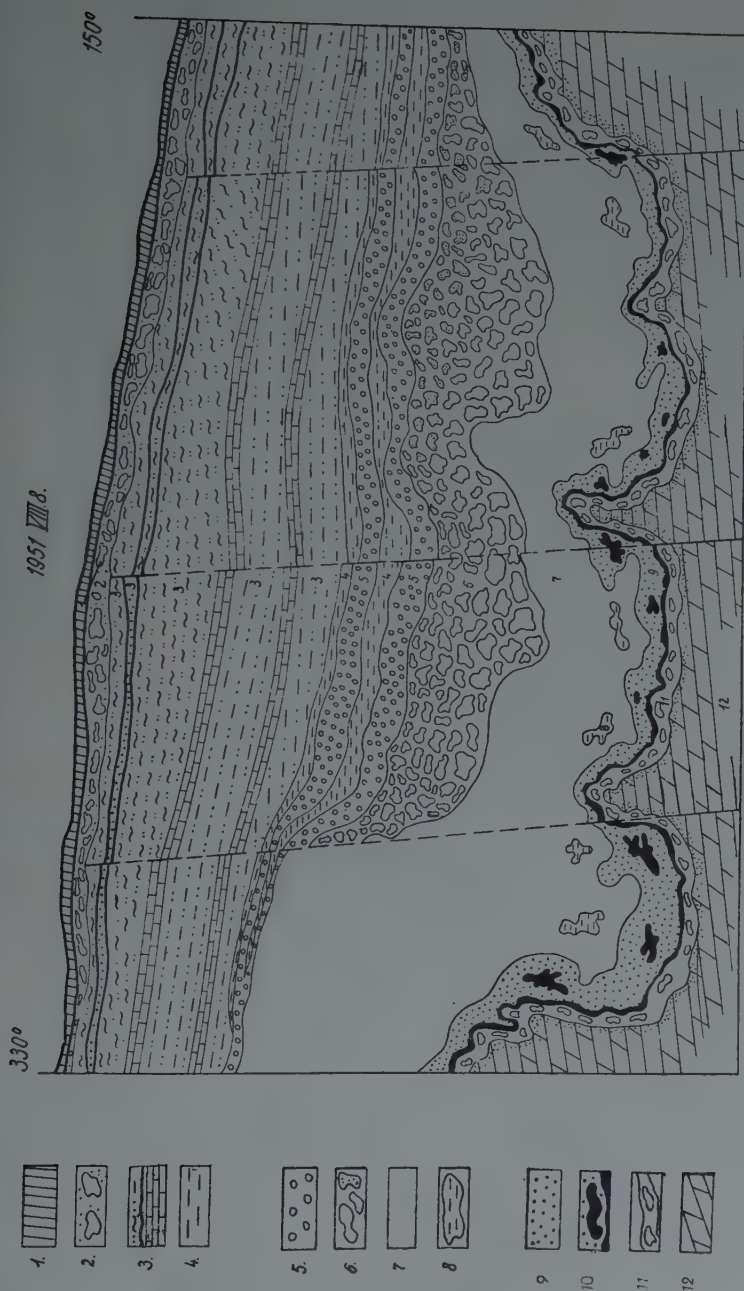
5. Dans le phénomène de la radioactivité de la bauxite de Gánt la teneur en thorium du zircon n'a qu'un rôle subordonné.

6. Les produits d'altération des roches carbonatées du mur n'ont contribué qu'en quantités infimes à la formation de la bauxite de Gánt.

7. Le cobalt-nickel et une partie du vanadium se sont concentrés de manière épigénique dans les types de bauxites du mur et du toit.

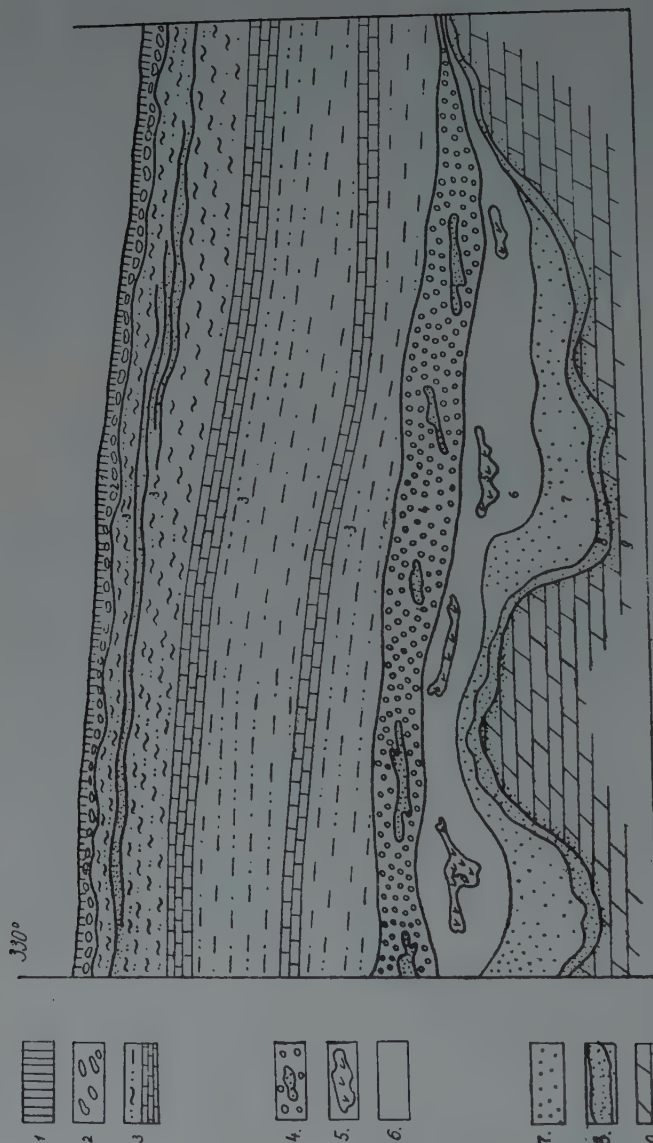
8. La teneur en or de la bauxite de Gánt est remarquable, quoique sa quantité ne soit pas notable.

9. La bauxite de Gánt est constituée surtout de boehmite, avec une teneur en kaolinite changeable et une teneur en hydrargillite subordonnée.



Coupe No 1. Hosszúharasztos I.

1. sol loessique
2. éboulis
3. argile grise sablonneuse à mollusques avec bande de charbon et lits de marne
4. argile rouge
5. bauxite pisolitique
6. «agglomérat» de bauxite (par endroit pisolitique)
7. bauxite dense jaune clair
8. taches de bauxite blanche
9. bauxite rouge, dense, bigarrée, tachetée de blanc
10. taches violacées à minéraux de Co
11. croûte limoniteuse avec des nids de dolomiu pulvérulente
12. dolomie principale

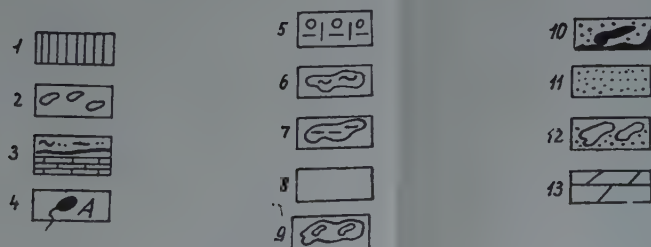
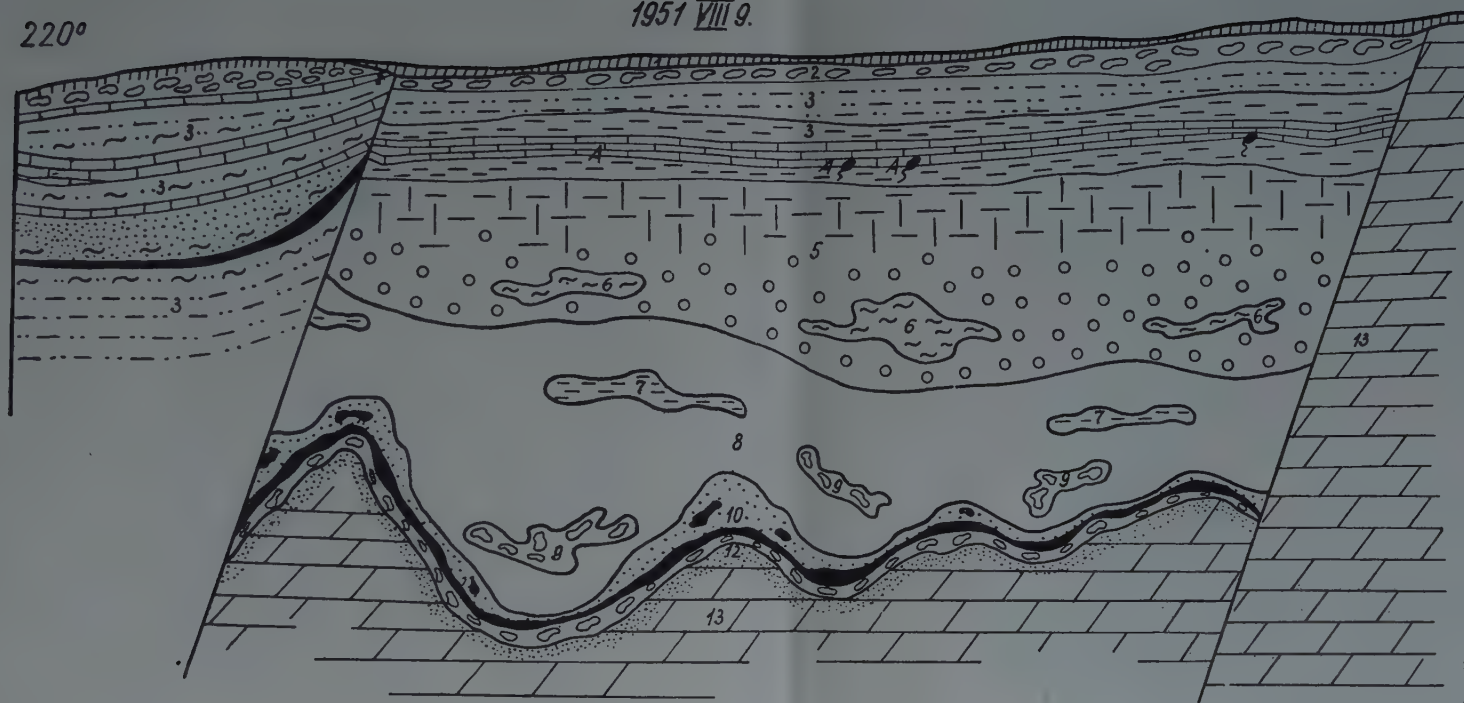


Coupe No 3. Újfeltárás

220°

1951 VIII 9.

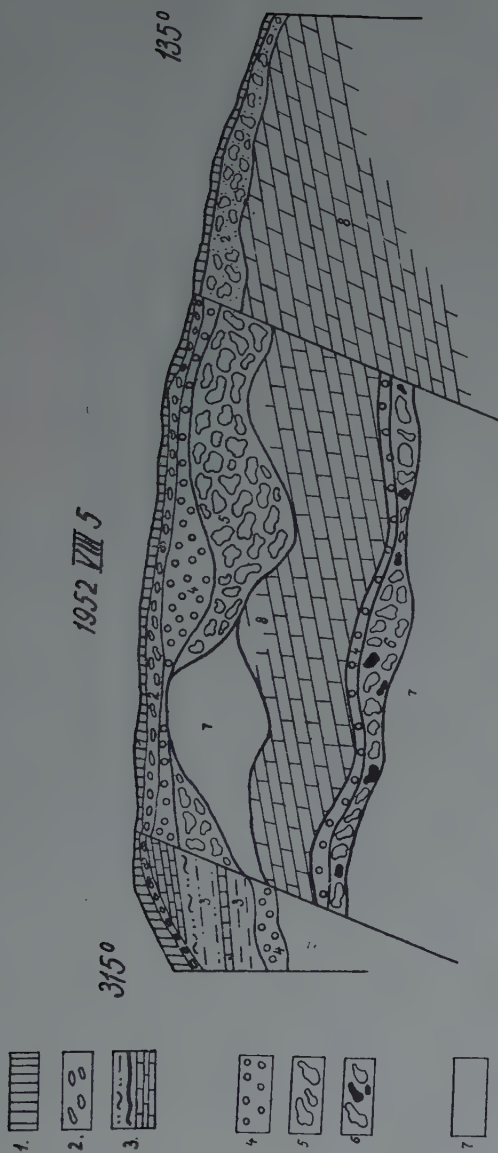
40°



Coupe No 2. Hosszúharasztos II

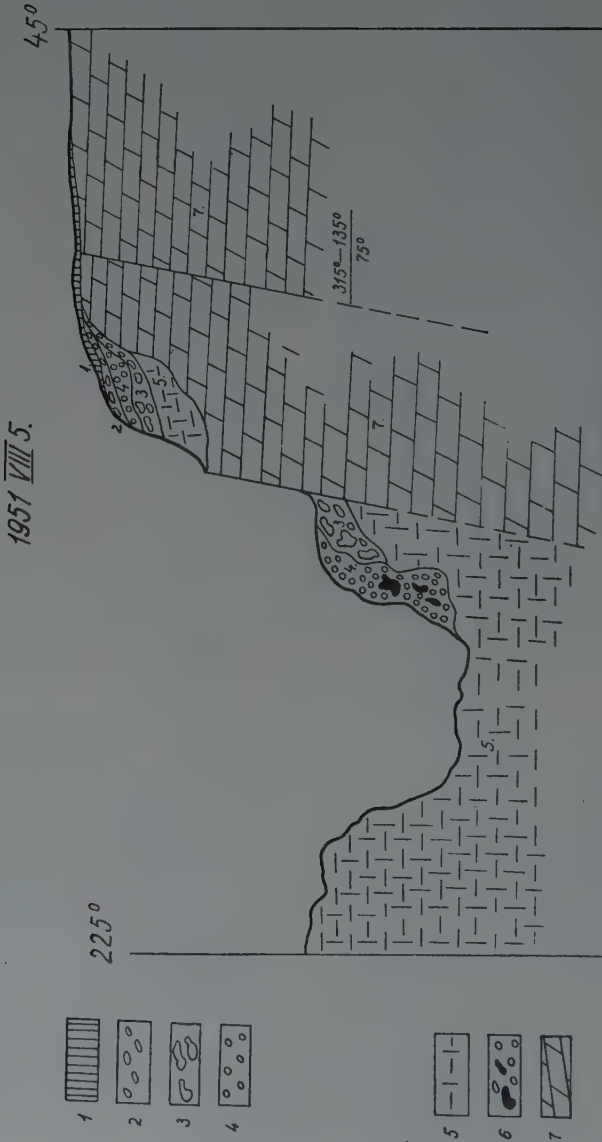
1. sol loessique
2. éboulis
3. argile grise sablonneuse à mollusques avec bande de charbon et lits de marne
4. sources, avec dépôt d'alunite et de gypse
5. bauxite pisolithique et argile rouge
6. bauxite bigarrée, à structure «tigrée»

7. taches de bauxite blanche
8. bauxite jaune-rouge
9. interstratification de bauxite finement détritique
10. taches violacées à minéraux de Co
11. bauxite à taches blanches et bigarrée
12. croûte limoniteuse avec des nids de dolomie pulvérulente
13. dolomie principale



Coupe N° 4. Melegyes.

- | | |
|---|---|
| 1. sol loessique | 5. bauxite détritique |
| 2. éboulis | 6. bauxite rouge brun avec taches violacées |
| 3. argile grise sablonneuse à mollusques avec lits de marne | 7. bauxite jaune clair-brun jaunâtre |
| 4. bauxite pisolitique | 8. dolomie principale |



Coupe No 4/a. Meleges

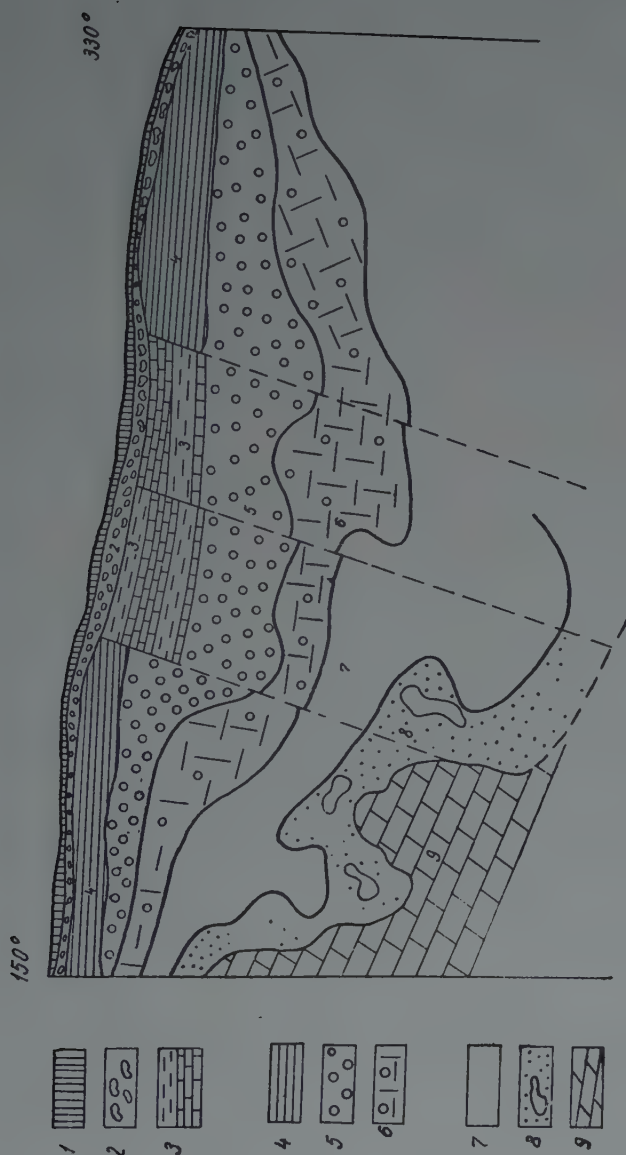


Tableau des analyses N° I

Types de bauxites Hosszúharasztos I.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	Cr ₂ O ₃	VO ₂	ZnO ₂	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	CO ₂	S	H ₂ O ⁺	H ₂ O ⁻	Σ	—	Σ
1. Croûte ferrifère	4,38	54,40	0,98	14,93	—	0,05	0,03	0,04	0,12	0,16	8,94	0,02	0,11	0,10	4,98	0,14	9,19	1,06	99,63	0,07	99,56
2. Bauxite violacée	9,46	61,93	3,54	9,26	0,04	0,08	0,05	0,05	0,05	0,29	0,35	0,19	0,14	0,29	0,07	0,06	13,70	0,77	100,32	0,03	100,29
3. Bauxite tachetée rouge-blanche	2,55	56,51	3,10	20,91	0,17	0,05	0,02	0,01	0,12	0,03	0,56	0,05	0,29	0,47	—	0,08	15,24	0,41	100,57	0,04	100,53
4. Taches de bauxite blanches	15,62	58,79	2,19	6,94	0,03	0,10	0,015	0,03	0,06	0,39	0,55	0,03	0,29	0,13	—	0,06	14,19	0,83	100,24	0,03	100,24
5. Bauxite jaune clair de la proximité du mur à arragonite . .	22,70	48,71	2,11	11,05	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03	0,39	0,37	0,15	0,16	0,44	tra- ce	0,05	13,24	0,97	100,54	0,02	100,52
5a. Bauxite claire entre des mottes de dolomie	12,62	62,57	2,26	6,08	0,04	0,07	0,01	0,03	0,08	0,56	0,51	0,08	0,10	0,32	0,15	0,11	14,27	0,73	100,59	0,06	100,53
6. Bauxite «agglomérée»	5,41	58,34	2,52	17,52	0,22	0,08	0,05	tra- ce	0,08	0,18	0,09	0,05	0,02	0,34	0,11	0,18	14,52	0,61	100,32	0,09	100,23
7. Bauxite pisolithique .	1,71	25,72	1,46	49,54	0,42	0,10	0,08	0,03	0,13	0,68	1,62	0,04	0,04	0,90	0,33	0,09	16,41	0,85	100,15	0,04	100,11
8. Bauxite rouge de la couverture	31,40	34,16	1,88	14,79	0,21	0,04	0,04	0,03	0,04	0,72	0,43	0,30	0,27	tra- ce	0,25	0,14	12,66	2,53	99,89	0,07	99,82

Tableau des analyses N° II

Hosszúharasztos NE	Barytine	Boehmite	Hydrargillite	Kaolinite	Limonite	Hématite	Ilménite	Group des rutiles	Chromite	Spinelite	Apatite	Zircon	Quartz	Minéraux à Cobalt	Corindon	Calcite	Autres	Autres minéraux dans leur ordre de fréquence
Argile rouge du mur	0,1	0,6	9,9	53,5	18,7	0,5	0,5	1,8	(0,04)	0,1	—	0,4	2,9	—	—	0,6	0,4	chlorite, muscovite, pyrite, gypse
Bauxite pisolithique	—	20,1	6,0	3,6	51,6	13,6	1,2	1,0	0,2	0,2	1,0	0,4	0,1	—	—	0,8	0,2	diopside, actinolithe, chlorite, grenat, béryl, gypse
Bauxite agglomérée	—	57,4	4,1	8,9	22,5	5,2	0,3	0,2	0,2	0,1	0,7	—	0,1	—	—	0,2	0,1	muscovite, grenat, tourmaline, béryl, chlorite (disthène)
Bauxite jaune clair	—	61,6	1,9	25,0	4,1	3,0	?	2,2	0,2	0,2	0,6	0,1	0,7	—	—	0,3	0,1	grenat, tourmaline, chlorite, béryl
Bauxite jaune clair de la proximité du mur à arragonite ..	—	32,5	5,1	36,4	21,4	0,4	0,1	2,0	0,1	0,1	0,3	0,1	1,1	—	0,1	—	0,3	muscovite (séricite), tourmaline, diopside, actinolithe
Taches blanches de bauxite ..	—	49,1	6,6	23,3	16,2	1,3	?	2,1	0,2	0,2	0,3	0,4	0,2	—	—	—	0,1	diopside, chlorite, tourmaline, béryl
Bauxite tachetée de blanc ..	—	58,7	3,9	4,2	28,8	1,1	0,1	2,7	0,1	0,1	1,0	0,2	0,1	—	—	—	0,1	chlorite, grenat, tourmaline, muscovite, actinolithe
Taches violacées	—	67,5	—	13,5	7,4	4,6	?	2,5	0,1	0,8	0,7	0,2	1,3	1,01	—	0,2	0,2	grenat, diopside, béryl, muscovite, chlorite
Crôte limoniteuse	—	64,2	—	5,7	13,1	3,7	—	1,0	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	—	—	11,3	0,3	muscovite, tourmaline, grenat, béryl

Tableau des analyses N° III

Signe du type de Bauxite	Minéraux lourds	Hématite + ilménite	Limonte	Groupe des rutiles	Chromite	Spinelles	Pyrite	Chlorite, biotite	Muscovite, séricite	Beryl	Diopside	Amphibole, actinolithe	Tourmaline	Zircon	Granat	Apatite	Barytine	Cypse
	%																	
Hosszúharas-los NW																		
H ₁	0,11	31	23	9	6	4	—	7	5	1	2	1	3	4	3	1	—	—
H ₂	0,13	69	12	4	3	—	—	5	3	2	1	—	4	4	3	—	—	—
H ₃	0,12	49	15	6	3	1	3	5	4	1	—	—	3	3	4	1	1	1
H ₄	0,16	51	19	13	—	—	—	1	5	—	2	—	1	7	1	—	—	—
H ₅	0,22	67	9	7	2	—	—	2	6	—	—	—	1	1	4	1	—	—
Angerret—Meleges																		
M ₂	0,34	51	14	7	3	—	6	—	4	1	2	—	2	2	3	1	4	—
M ₁ violacé	0,36	84	5	5	2	1	—	1	—	—	—	—	1	—	—	1	—	—
M ₃	0,35	54	11	6	6	5	—	—	—	1	1	—	1	3	—	2	—	—
M ₄	0,12	51	29	2	—	—	—	8	2	—	—	—	1	1	6	—	—	—
M ₅	0,11	91	6	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tableau des analyses N° IV

Signe du type de bauxite	Limonaite	Minéraux lourds	Hématite + ilménite	Groupe des rutiles	Chromite	Spinelles	Pyrite	Chlorite, biotite	Muscovite, séricite	Béryl	Diopside	Amphibole actinolithe	Tourmaline	Zircon	Granat	Apatite	Barytine	Cypse
	%																	
	Újfelhárás																	
U ₅	16	0,36	46	9	4	2	3	3	—	1	2	1	3	3	3	1	1	3
U ₄	12	0,22	61	11	2	3	—	1	2	—	1	—	4	1	2	—	—	1
U ₃	10	0,24	59	15	1	2	—	2	2	1	—	1	2	3	1	1	—	—
U ₂	9	0,30	61	7	8	5	—	1	—	2	2	—	1	2	3	1	—	—
U ₁	13	0,31	55	12	2	1	—	1	2	1	—	—	2	2	1	—	—	—
	Bagolyhegy																	
B ₃	14	0,36	44	11	2	4	—	3	4	1	2	—	—	1	—	1	1	1
B ₄	17	0,14	62	9	—	—	2	1	2	—	1	—	1	3	2	—	—	—
B ₅	13	0,27	65	15	3	1	—	—	1	—	—	—	—	—	1	1	—	—
B ₆ ciment	11	—	61	23	—	—	—	—	—	1	—	—	1	2	1	—	—	—
B ₆ pisolithes	12	—	44	17	5	2	—	4	4	1	2	1	1	4	2	1	—	—
B ₇	24	0,25	62	4	1	—	—	—	—	1	1	—	2	3	2	—	—	—

Tableau des analyses No V

Signe du type de bauxite	Gel aluminique	Boehmite	Hydrargillite	Kaolinite	Quartz
--------------------------	----------------	----------	---------------	-----------	--------

Hosszúharasztos NW

H ₅	++	++++	+	++	++
H ₄	++++	+	+	+	+
H ₃	++++	+++	+	++	+
H ₂	+++	++	—	++	+++
H ₁	++	++++	+	++	+

Újfeltárás

U ₅	++++	++	—	++	++
U ₄	++++	++	+	+++	+
U ₃	+	++++	+	+	++
U ₂	++ ++	+	+	++	++
U ₁	++++	++	—	++	—

Tableau des analyses No VI

Signe du type de bauxite	Gel aluminique	Boehmite	Hydrargillite	Kaolinite	Quartz
--------------------------	----------------	----------	---------------	-----------	--------

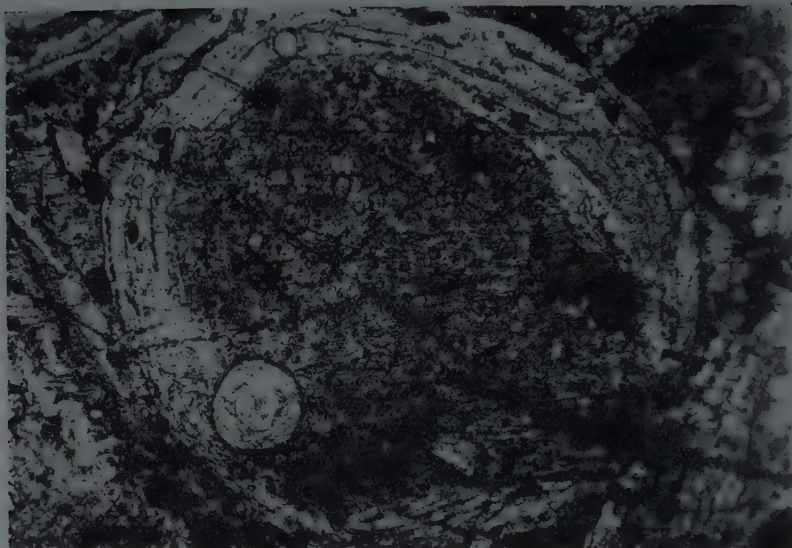
Angerrét (Meleges)

M 2	++++	++	?	++	++
M taches violacées	++++	+	—	+++	+
M 3	++++	+	+	++	++
M 4	++++	+	+	++	+
M 5	+++	++	++	+	+

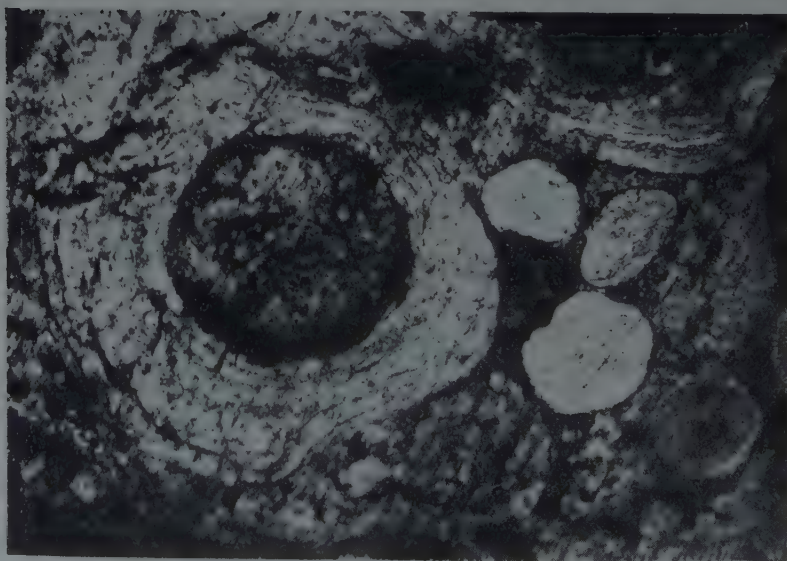
Bagolyhegy

B ₃	+++	+	+	+++	++++
B ₄	++++	++	+	++	++
B ₅	++++	++	+	++	+
B ₆ ciment	++++	++	+	++	++
B ₇	++++	+++	—	++	+
B ₆ pisolithes	+++	++++	—	++	++

Tableau I

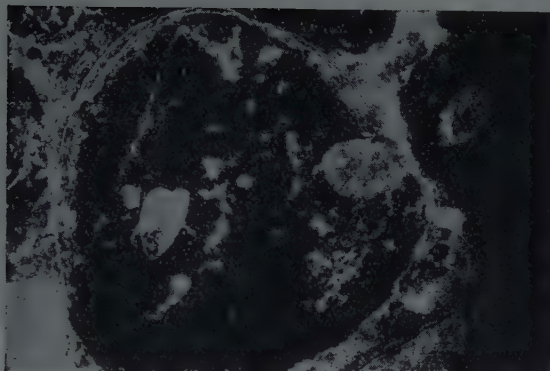


1. Le pisolithe presque entièrement formé a englobé des ooïdes et des pisolithes de taille moindre.
 Hosszúharasztos NE. Niveau pisolithique moyen. Surface d'une plaque polie.
 Immersion à huile. 1 : 8



2. Structure pisolithique avec ooïdes. Újfeltárás. Surface d'une plaque polie.
 Immersion à huile. 1 : 9

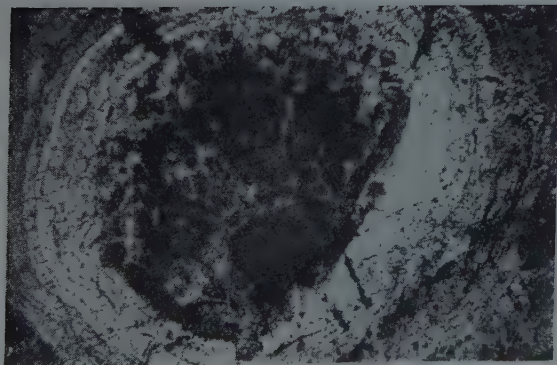
Tableau II



1. Ostracode à matière calcitique dans l'intérieur d'un pisolithe. Moulage. Plaque mince. Hosszúharasztos NE. Niveau pisolithique supérieur. 1 : 8

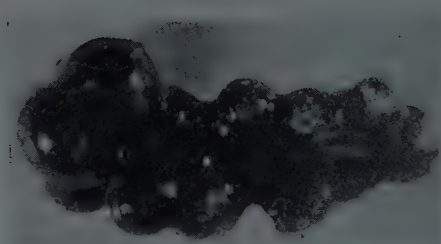


2. Ostracode. Nicols croisés. 1 : 73

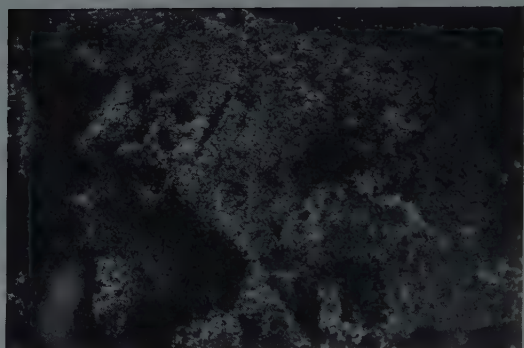


3. Formation d'un pisolithe survenue après la cimentation des menus débris. Surface d'une plaque polie. Immersion à huile. Meleges. 1 : 4

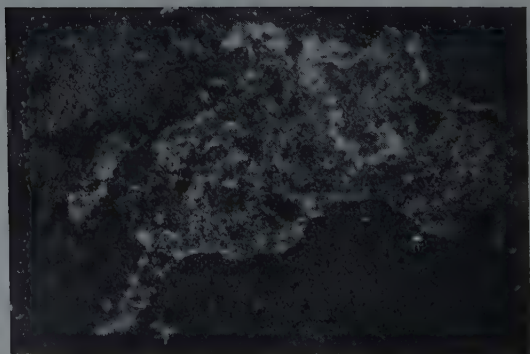
Tableau III



1. Nodule d'un minéral à cobalt.
Hosszúharasztos NE. 1 : 4,5

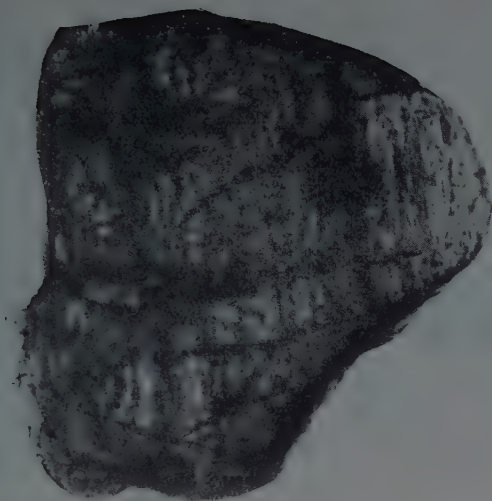


2. Le même vu au microscope polarisant épiscopique. Immersion à huile.
Nicols croisés. 1 : 12



3. Le même ayant la structure d'un gel. Immersion à huile.
Nicols croisés. 1 : 20

Tableau IV

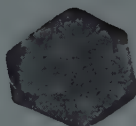
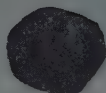
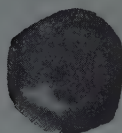
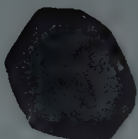
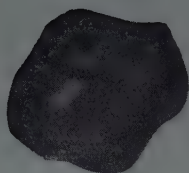


1. Diopside légèrement usée. Angerrét. 1 : 160



2. Actinolithe. Újfeltárás. 1 : 80

Tableau V

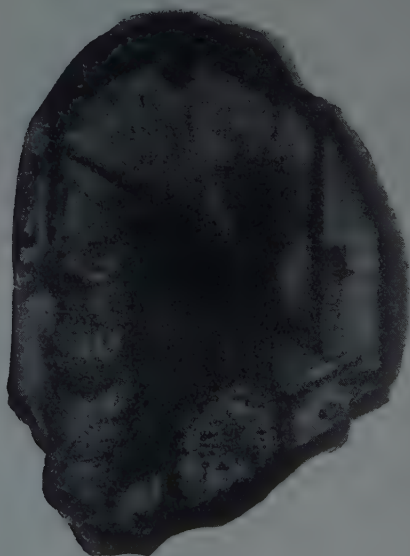


1. Cristaux d'hématite (ilménite) avec du rutile accolé.
Bagolyhegy. 1 : 30

2. Corindon bleu saphir.
Hosszúharasztos NE. 1 : 60



3. Anatase. Dessin. Gross. env. 40x



4. Spinelle montrant un clivage selon (III). 1 : 160

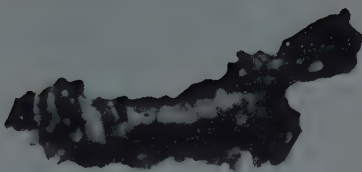
Tableau VI



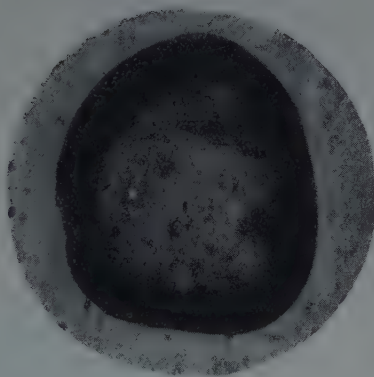
1. Zircon idiomorphe avec des inclusions. Újfeltárás. 1 : 165



3. Apatite. Bagolyhegy. 1 : 80



2. Or natif. Bagolyhegy. 1 : 120

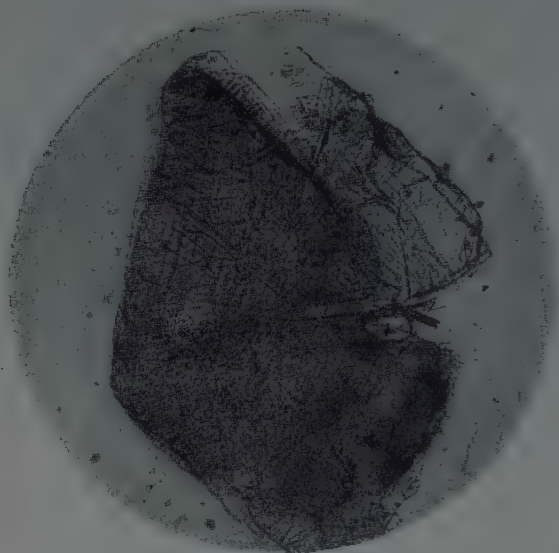


4. Tourmaline. Újfeltárás. 1 : 80

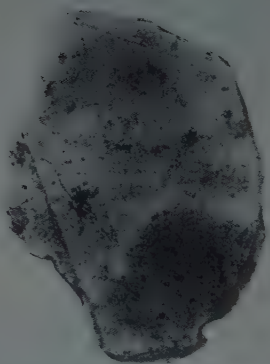
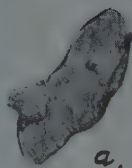
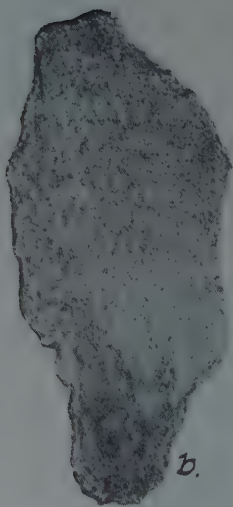


5. Tourmaline. Hosszúharasztos NO. 1 : 80

Tableau VII

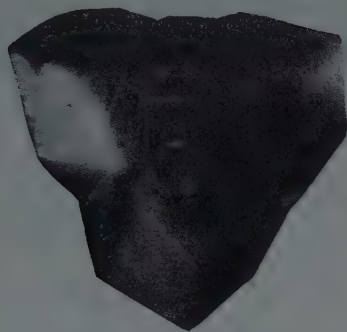
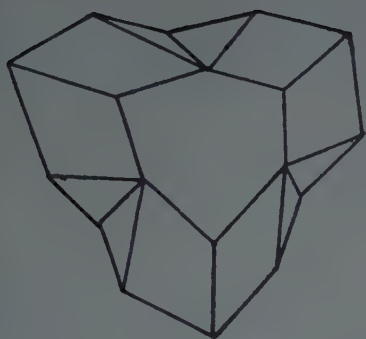


1. Chlorite. Hosszúharasztos NO. 1:60

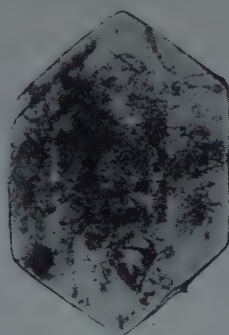
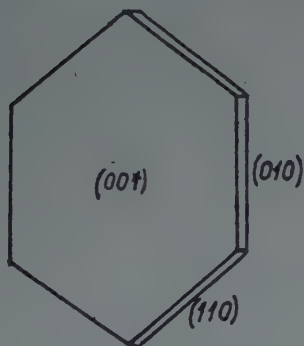
2. Muscovite. Hosszúharasztos
NO. 1:60

3. Cristaux de boehmite: a) à développement cristallin nacré, b) développement tabulaire formé d'écaillés submicroscopiques. Hosszúharasztos NW. 1:60

Tableau VIII



1. Macle de quartz triple de formation épigénique. Bagolyhegy. 1 : 80



2. Barytine idiomorphe. Hosszúharasztos NE. Argile rouge. 1 : 80



3. Débris de barytine à structure zonée. Argile rouge. Hosszúharasztos NE. 1 : 80

BIBLIOGRAPHIE

1. Бенеславский, С. И.: Бемит и его породообразующая роль в бокситах. Изв. Акад. Наук СССР, Серия геологическая, № 4, Москва 1952.
2. Brugger, F.: A budakörnyéki dolomitok közetkémiai vizsgálata (Examen petrochimique des dolomies des environs de Buda). M. T. A. Mat. és Term. tud. Értesítője, LIX, 1940.
3. Földvári-Vogl, M.: Untersuchung d. min. Zusammensetzung d. ung. Bauxitsorten mit der DTA. Acta Geologica, T. I, fasc. 1—4, 1952.
4. Fersman, A. I.: Chemische Migration d. Elemente. Halle a/S, 1930.
5. Gedeon, T.: A magyar bauxitok járulékos elegyrészeiről (Des constituants accessoires des bauxites hongroises). Magyar Kémiai Folyóirat, vol. XXXVIII, 1932.
6. Gedeon, T.: A gánti bauxit fedőrétegéről (De la couche de couverture de la bauxite de Gánt). Földtani Közlöny, vol. LXII, 1932.
7. Gedeon, T.: Alunit Dunántúlon (L'alunite en Transdanubie). Földtani Közlöny, vol. LXXV—LXXVI, 1945/46.
8. Györki, J.: Dehidratációs kísérletek a bauxitokkal és bauxitásványokkal (Essais de déshydratation avec des bauxites et des minéraux de la bauxite). Földtani Közlöny, vol. LXI, 1931.
9. Hellmers, J. H.: Bauxitische Erzlagerstätten aus dem Westerwald. Neues Jahrbuch f. Min., fasc. 6, 1952.
10. Kiss, J.: La constitution minéralogique de la bauxite de Nézsa. Acta Geologica, T. I, fasc. 1—4, 1952.
11. Kiss, J.: Vestige végétal dans la bauxite de Gánt. Acta Geologica, T. II, fasc. 1—2, 1953.
12. Maklári, L.: Morfogenetikai vizsgálatok a magyarországi baritokon (Recherches morphogénétiques sur les barytes de Hongrie). Palaestra Calasactiana. Szeged, 1940.
13. Méhes, K.: Üledékes kőzetek radiológiai vizsgálata. I. Bauxitok (Examen radiologique des roches sédimentaires. I. Bauxites). Földtani Közlöny, vol. LXXXI, 1951.
14. Nemeecz, E.: Les minéraux ferifères des bauxites. Acta Geologica, T. II, fasc. 3—4, 1954.
15. Pobožny, I.: A Vértesszeg bauxittelepei. (Les gisements de bauxite de la montagne Vértesszeg). Földt. Szemle, I, 1939.
16. Rankama—Sahama: Geochemistry. Chicago, 1949.
17. Rochkova, E. V.: Examen des bauxites hongroises (en manuscrit), Moscou.
18. Singewald, O. D.: Bauxite deposits at Gánt (Hungary). Ec. Geol., 33, 1938.
19. Szádeczky-Kardoss, E.: Über zwei Wertigkeitsregeln der Geochemie und die geochemische Gruppierung der Elemente. Acta Geologica, T. I, fasc. 1—4, 1952.
20. Szelényi, T.: Bauxitok berylliumtartalmának színképanalitikai meghatározása (Spektralanalytische Bestimmung des Berylliumgehaltes der Bauxite). M. T. A. Mat. és Term. tud. Ért. LVI, 1937.
21. Szóts, E.: Magyarország eocén puhatestűi (Mollusques éocènes de la Hongrie I. Les mollusques éocènes des environs de Gánt). Geologica Hungarica, ser. pal., fasc. 22, 1953.
22. Telegdi-Roth, K.: A Dunántúli bauxittelepei (Les gisements de bauxite de la Transdanubie). Földt. Szemle, T. I, 1923.
23. Telegdi-Roth, K.: A dunántúli bauxittelep elterjedése és kutatása (L'étendue et la prospection du gisement de bauxite transdanubien). Bányászati és Kohászati Lapok, T. LX, 1927.
24. Taeger, H.: A Vértesszeg bauxittelepei földtani viszonyai (Les conditions géologiques de la montagne Vértesszeg). M. Kir. Földt. Int. Évk., XVII, 1910.
25. Vadász, E.: Bauxitföldtan (La géologie de la bauxite). 1951.
26. Vadász, E.: A dunántúli bauxitképződés és mangánkeletkezés földtani kora (L'âge géologique de la formation de la bauxite et des minerais manganésifères en Transdanubie). Bány. és Koh. Lapok, LXVII, 1935.
27. Vadász, E.: Alunit a magyarországi bauxittelepekben (L'alunite des gisements de bauxite hongrois). Földt. Közlöny, T. LXXIII, 1943.
28. Vadász, E.: Das geologische Alter der transdanubischen Bauxitbildung. Centralbl. f. Min., 1943.
29. Vadász, E.: A magyar bauxittelepek földtani alkata (Die geologische Entwicklung und das Alter der ungarischen Bauxitvorkommen.) Annal. Inst. Publ. Geol. Hung. T. XXXVII, fasc. 2, 1944.
30. Vadász, E.: Beryllium és nyersanyaga (Le béryllium et sa matière première). Bány. és Koh. Lapok, LXV, 1932.
31. Vendel, M.: A magyar bauxittelepek (Constitution des gisements des bauxites hongroises) Alumínium Kézikönyv, Budapest, 1949.

32. *Vendel, M.*: Beiträge z. Bestimmung d. Mengenverhältnisse d. allitischen Ton-mineralien im Zusammenhange mit d. min. Untersuchung d. Bauxite v. Iszkaszentgyörgy. Acta Geologica, T. I, fasc. 1—4, 1952.

33. de *Weisse*: Les bauxites de l'Europe centrale. Mém. de la Soc. Vaud. Sc. Nat., vol. 9, Lausanne, 1948

34. *Náray-Szabó—Neugebauer*: Magyar bauxitok röntgenvizsgálata (Examen aux rayons X des bauxites hongroises). Technica, 25, 1944.

ИССЛЕДОВАНИЯ БОКСИТА В ВЕНГРИИ

Я. КИШ Ш

Резюме

Минеральное строение гантского боксита

Данные, добытые минералогическим, петрографическим и геохимическим анализом при исследовании гантского боксита, ясно освещают происхождение его вещества и доставляют новые важные данные для разъяснения геологических условий возникновения бокситового материала.

Наша главная задача состояла в подробном выяснении материального состава боксита, как готового осадка, с целью более основательного ознакомления с минералогическими, петрографическими и геохимическими соотношениями, которые являются до сих пор недостаточно известными, или знакомство с коими обосновывается лишь на предположениях. Научное значение этой задачи заключается в том, что, основываясь на объективных фактах и исходя из общеизвестных положений, можем разрешить вопрос образования боксита.

Настоящая статья подробно разъясняет минералогическое строение гантского боксита и происхождение его материнской породы. Часть ее выводов в нескольких отношениях подтверждает взгляды *Vadaca* на образование боксита.

Мы производили наши исследования, выясняя поддающиеся макроскопической фиксации стратиграфические типы и подробно исследуя их в лабораторных условиях; методы наших исследований изложены уже раньше (10).

Геологические условия залежей боксита в окрестности деревни Гант, комитата Фейер, общеизвестны в литературе (15, 18, 21, 22, 23, 24, 25). Касаясь лишь вообще этого вопроса, мы займемся в дальнейшем идентификацией залежей типов боксита в различных местах добывания.

Строение гантских бокситов представляет несколько различных типов. Эти типы можно проследить почти в каждом месторождении (Хоссухараштош I, II, Уйфельтараш, Мелегеш, Ангеррет и Багойхедь I и II), но некоторые из них исчезают в определенных местах или переходят постепенно, без резких разграничений, в другие типы. Замечательно то обстоятельство, что макроскопические уклонения и даже отсутствие отдельных типов представляют изменения, происшедшие во время или после образования бокситового осадка. На этой территории в направлении от востока-юго-востока (Хоссухараштош и Уйфельтараш) к западо-северо-западу (Мелегеш, Ангеррет, Багойхедь) обломочный, пизолитовый боксит утончается, затем исчезает, что указывает на то, что на прежней территории боксит безусловно отлагался вдоль берегов, где он многократно перемирывался, и, таким образом, возникли его разнообразнейшие типы. В залежи около «Багойхедь» выступает уже структура осадков, более удаленная от берегов, (утончение пизолитного боксита, «бесплодие», уменьшение количества типов) особенно там, где перемиртие бокситового вещества или не могло произойти, или лишь в очень незначительной мере. О том же самом свидетельствует в этой части территории большее развитие морских эоценовых слоев.

Хоссухараштош, карьеры №№ I, II

Выступающие «карстообразные» доломитовые глыбы покрыты железистой лимонитовой корой, мощностью в несколько сантиметров, в котором встречаются местами легко распыляющиеся доломитовые гнезда. Распыляющийся доломит выступает, главным образом, в частях, тектонически подверженных напряжению. Это явление

можно объяснить скорее тектонизмом и скрытыми в веществе доломитов «неправильностями». Лимонитовая кора фиксирует незначительный метасоматический процесс, в котором железо участвует не только как простая гидроокись железа (лимонит), но и как анкерит-сидерит, что указывает на вытеснение ионов Ca^{++} и Mg ионами Fe^{++} . Вероятно это вытеснение имело место и в более значительной мере и с позднейшим ростом степени окисления среды, она превратилась в Fe^{+++} оксид гидроокиси.

В некоторых местах (Хоссухараштош, Уйфельтараш) эта железистая кора покрыта бокситовой корой со значительным содержанием железа, 11,3% кальцита и значительно меньшим содержанием доломита. Переход одной коры в другую постепенный, подобно переходу к доломитовому слою. Часто встречается рядом с ромбоидами кальцита гематит, а также гидрогематитные псевдоморфозы (таблица 1, 1).

Над этой лимонитной корой в Хоссухараштоше расположен боксит лилового цвета, не встречающийся в других залежах. Его мощность не превосходит 20—30 см. Его характерный признак состоит в том, что он содержит заметные невооруженным глазом черные узлы и жилки, состав которых оказался, согласно нашим исследованиям, новым типом минерала. Этот боксит лилового цвета находится не только над доломитовыми глыбами, но встречается также в более или менее распылчатых границах и в расположенном еще выше беловато-пятнистом типе боксита, но в этом случае черные узлы обыкновенно отсутствуют (таблица 1, 2).

Выше лилового бокситового типа расположен красный и беловато-пятнистый боксит, который, следуя направлению доломитных глыб, тянется различной мощностью (таблица 1, 3).

Самым распространенным типом боксита, как по занимаемому пространству, так и по мощности, является светложелтый плотный боксит, содержащий, особенно в своих низших частях, резко очерченные пятна белого боксита. Эти белоснежные пятна являются расширившимися продолжениями тонких жилок, редко достигающих несколько см. в разрезе. Они возникли несомненно вследствие эпигенного процесса. Вокруг встречающихся в покрывающей боксит «красной глине» углистых остатков растительных корней и их продолжений можно заметить начальное обесцвечивание и утолщение красной глины. На этом основании можно объяснить возникновение белоснежных бокситных пятен растворяющим действием гумусовой кислоты. Обезжелезивание имело место вдоль трещин рудного тела в таких пунктах, где растворы застряли на продолжительное время (таблица 1, 4).

Стратиграфическое значение этого типа боксита состоит в том, что здесь обнаружился пока еще единственный органический остаток растительного происхождения — характерный для семьи папоротников *Osmundaceae* плод (*Sporangium*); расцвет этой семьи папоротников приходится на юрский, нижнемеловой периоды и нижний эоцен. Хотя это обстоятельство само по себе и не определяет времени образования бокситных осадков, но присутствие этих остатков значительно тем, что оно осведомляет нас о климатических условиях образования боксита: оно указывает на теплые влажные, болотистые условия.

По литературным данным не исключено также выделяющее алюминий действие папоротников, и, таким образом, оно могло играть непосредственную роль в образовании боксита.

Этот тип обнаруживает в своих верхних частях признаки слоистости, указывающие на водное накопление материала. В северо-восточной части Хоссухараштоша найдены местами в этом типе боксита пустоты глубиной в несколько метров и диаметром в 0,5 м, заполненные кальцитным слоем 5—20 см мощностью. Обращенная к пустоте сторона слоя покрыта своеобразно оформленными и очень легко распадающимися «железными цветами» (арагонит), которые, однако, уже почти совершенно превращены в кальцит (см. Рис. 2).

Часто здесь также встречаются массивные и капиллярные сталагмиты. Эти карбонатные образования — продукты выделения воды, бьющей вверх при относительно «высоких» температурах. Выделение происходило однообразно для доломита и боксита, вдоль сбросов после-эоценового возраста и простираясь в 135° — 315° , с падением в юго-западном направлении в 70° — 75° . Эти растворы горячей воды вызвали в веществе боксита основные перемены: часть Al_2O_3 выделилась, кремнекислота сравнительно обогатилась в виде первоначально или позднее образовавшегося каолинита и кварца. Кроме того, замечается также незначительное обогащение в Fe_2O_3 или V_2O_5 и в количестве щелочи. В общем произошло выщелачивание. Изменения, вызванные гидротермальными растворами, разъясняет таблица 1, 5—5/а.

Над вышеприведенным типом боксита находим своеобразную разновидность боксита, называемую *Вадасом* бокситным «агломератом». Возникновение этого он при-

писывает «солифлюкционным» явлениям. Согласно нашим наблюдениям мы установили, что этот обломочный тип боксита, состоящий из больших и меньших блоков руды, является результатом накопления материала, вызванного вертикальным движением среди выступающих доломитовых глыб, причем боксит раздробился на угловатые блоки и, вследствие трения, в куски, несколько округленные. Эти раздробленные частицы были впоследствии сцементированы просачивающимися вниз растворами боксита. Это предположение подтверждается мягко изгибающимися залеганием эоценовых слоев (см. разрез 1), объясняющимся подобным же образом — вертикальным движением, обусловленным сужением пространством.

Этот тип боксита очень разнообразен по строению своего вещества: местами наблюдается постепенный переход от цементирующего материала к тонким обломкам, результатом которого является характерная «тигристо-полосатая» структура. Он состоит, однако, преимущественно из довольно больших угловатых обломков и вполне правильно называется «агломератом».

В верхней части, непосредственно под комплексом пизолитового боксита, блоки состоят из пизолитового боксита. Это свидетельствует о том, что этого типа вещество создавалось в результате движений, происходящих после образования пизолитов (таблица 1, 6).

Над вышеупомянутым типом расположен пизолитовый боксит различной мощности. В виде прослоек и в кровле пизолитовых бокситов хоссухарастощкое месторождение замыкается так называемой «цветной землей» — красной глиной, входящей уже в эоценовую свиту.

К северовостоку месторождение пизолитового боксита постепенно выклинивается. Его структура весьма разнообразна. Находим разновидность, в которой пустоты мелких, угловатых обломков боксита были заполнены, главным образом, каолинитно-бемитной основной массой, а позднее, после сцементирования, ритмически выделились вокруг них приплавляющие растворы. Неоднократно встречается случай образования пизолитов, причем они располагаются вокруг раньше возникшего ооидного ядра, или же поглощают уже готовое ооидное ядро. Пизолит образовался местами вокруг оболочки органического происхождения. В пизолитовом ядре верхней части пизолитовой свиты мы нашли *Ostracoda* кальцитного состава, которая, вероятно, свидетельствует о пресноводной фации. Следует предполагать, что упомянутая окаменелость была нанесена одновременно с образованием пизолитов из пресноводных слоев эоцена (таблица 1, 7).

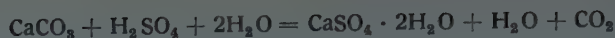
Наблюдается залегание красной глины различной мощности. Вообще она сплошь красная, местами пестреет светлокорицевыми и беловатыми пятнами. Характерной чертой его строения являются напоминающие корни растений разветвленные образования двойного состава:

а) содержащие гидроокись железа, каолинита с очень незначительным содержанием бемита и б) сталактитовидные: содержащие кобальт, никкель, хром и марганец. Первое из них — коричнево-красное капиллярное образование, второе — сероваточерное. Происхождение их представляется как продукт, ритмически выделяющийся из просачивающихся в трещины растворов.

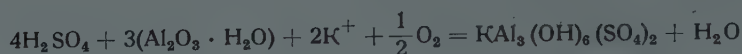
Наблюдается, что первые имеют конические окончания, а вторые — шарикообразные. Отсутствие их в более глубоких горизонтах можно объяснить явлением катионов переменной валентности, зависящим от окислительно-восстановительного потенциала и препятствующим дальнейшему передвижению растворов. Вышеупомянутая вторая разновидность отличается от ранее описанного лилового боксита, расположенного поверх доломита, своей формой и количественным распределением упомянутых катионов. За исключением Хоссухарастоща таких формаций в других месторождениях не встречается. Лимонитовые сталактиты наблюдаются, однако, довольно часто (таблица 1, 8).

Замеченные в северно-западной стене Хоссухарастоща эпигенные явления бросают новый свет на геохимический процесс образования алунита. Наблюдается осаждение гипса, алунита, лимонита и серы из ключевой воды источника, бьющего из-под эоценового пласта мергеля, стекающей вниз по бокситной стене.

Происхождение этих минералов объясняется действием серной кислоты, образовавшейся вследствие окисления кристаллов пирита, находившихся в эоценовой свите, причем возникает, согласно общеизвестному взаимодействию, сульфаты двух и трех валентного железа, которые восстанавливаются пиритом, а в итоге выделяется самородная сера. Находящееся в изобилии сернокислородное трехвалентное железо разлагается на лимонит, а потом на серную кислоту. Присутствие гипса и алунита объясняется следующим образом: из содержания карбоната в мергеле возникает, согласно нижеследующему уравнению, гипс + угольная кислота:



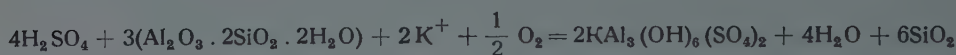
Из содержания бемита в боксите, согласно уравнению :



получается алунит + вода.

Очередность осаждения : сначала гипс, а затем алунит. Наблюдается, что в верхней части протекающей воды преобладает гипс, ниже — алунит. Также в более старых осадках комки алунита покрывают скорлупообразно кристаллы гипса.

Содержание калия выводится из иллита. Калий выделяется из состава последнего, как соль калия, легко растворимая под действием возникшей при образовании гипса угольной кислоты, а затем серной кислоты. Обогащение свободного кварца на месте выделения алунита указывает на то, что образование алунита может иметь место и из силикатных глинистых минералов (каолинит, иллит) :



Алунит + вода + кварц.

Относительное обогащение свободного кварца не вполне доказано вышеприведенной формулой. Из анализа воды так называемого «рудникового озера» (где накапливается ключевая вода) вытекает, что находящаяся в растворе кремневая кислота (H_2SiO_3) составляет 9 мг/литр, угольная кислота (HCO_3^-) — 83,6 мг/литр. Это указывает на то, что при 7–8 pH воды, в растворе остается не только большая часть кремня, но и также часть алюминия. Результаты анализа по данным Шарло—М. Фёльдвари следующие :

Катионы	мг/литр	Эквиваленты Тана %	Анионы	мг/литр	Эквиваленты Тана %
K+	1,50	0,14	Cl ⁻	16,80	1,70
Na+	17,00	2,66	Br ⁻	—	—
Ca++	391,80	70,27	J ⁻	—	—
Mg++	91,10	26,93	HCO ₃ ⁻	83,60	4,92
Fe++	0,03	—	SO ₄ ⁻	1241,70	92,86
NH ₄ ⁺	следы	—	NO ₃ ⁻	9,00	0,52
Mn++	следы	—	NO ₂ ⁻	очень слабый	—
			SO ₃	—	—
		100,00%	H ₂ SiO ₃	9,10	—
					100,00%

Данные спектрального анализа

Железо	--	следы
Алюминий	—	следы
Кремний	—	следы
Бор	—	следы
Марганец	—	слабые следы
Титан	—	не оказался
Ванадий	—	не оказался

Щелочность — 1,37, суммарная твердость — 75,98, твердость карбонатов — 3,84, устойчивые остатки при 110° — 2030,0 мг/литр, реакция на фенолфталеин — кислая (7—8 pH). Вода очень твердая, содержит главным образом сульфаты кальция и магния.

Уйфельтараш, Ангеррет (Мелегш), Багойхедь.

Обработанная до сих пор часть месторождения Уйфельтараш представляет наглядную картину карстовой поверхности доломита. Знешние типы боксита не совпадают вполне с типами карьера Хоссухараштош. Отсутствует лиловый тип поверх доломита, светложелтый и белопятнистый бокситы сливаются между собой. Белоснежные пятна боксита ограничены крайне узким пространством. Знешние белопятнистые бокситы и хоссухараштошские белоснежные пятна боксита, вероятно, являются взаимно дополняющимися типами.

Обломочный тип боксита здесь не встречается, вместо него находим плотный красный боксит, по своему веществу тождественный с первым. На его волнистой (эрозионной) поверхности залегает пизолитный боксит. В уйфельтарашском разрезе отсутствует красная глина кровли, встречаемая в Хоссухараштоше в двух горизонтах. Равнозначным с красными глинами являются здесь их линзообразные прослойки в пизолитовом боксите.

В ангерретском разрезе наблюдается еще большее разнообразие. В противоположность хоссухараштошским 7 типам здесь находим всего 5 типов. Отсутствует здесь красная глина и белопятнистая разновидность поверх доломита. Равноценен здесь с бокситным аггломератом расположенный под пизолитным бокситом красный обломочный тип, отличающийся от преждеупомянутых в своей структуре тем, что мелкие и большие глыбы не были впоследствии сцементированы. Находящаяся в них, а также в светложелтом типе лиловая разновидность боксита тождественна лишь по цвету с хоссухараштошским лиловым бокситом, а по минеральному составу совершенно отлична. Отсутствует лимонитовая кора поверх доломита, ее место занимает серовато-белый материал, несколько жирный при прикосновении.

Мелегешские залежи состоят из тех же типов, что и Ангеррет.

Багойхедьская залежь существенно отличается от выше изложенных разрезов. Эта залежь более однородна, и мы встречаем здесь меньшее количество типов. Интересно, что равноценные красной глине образования обнаруживают ясно выраженное эоценовоемское перемятие. Характерно их незначительное содержание пизолитов и, в верхней части, желтовато-коричневые, красновато-зеленые полосы.

Выводы

1. Гантский боксит, на основе своего аллотигенного минерального состава, является преимущественно продуктом выветривания пород метаморфного происхождения. Метаморфные породы имели, главным образом, кислый и основной эпизональный характер: а) серицит-филлит, серицитовый сланец, мусковитный сланец и б) хлористый сланец, хромовые руды, шпинель и т. д.

2. Распределение аллотигенных минералов обнаруживает определенный ритм, что объясняется одновременным с образованием боксита изменением эрозионной базы.

3. Присутствие в Ганте папоротника *Osmundaceae* указывает на теплые, болотистые условия в эпоху образования и накопления боксита. Можно также предположить содействие упомянутого папоротника при выделении алюминия.

4. Образование алуниита — эпигенное явление.

5. Содержание тория в цирконе играет незначительную роль в радиоактивности гантского боксита.

Сравнительная таблица типов

Хоссухараштош I—II	Уйфельтараш	Ангеррет, Мелегеш	Багойхедь
Эоценовые покровные слои			
Красная глина	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Пизолитовый боксит	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Красная глина	отсутствует	отсутствует	пестро-полосатая »красная« глина
Пизолитовый боксит	Пизолитовый боксит с красно-глинист. прослойками	Пизолитовый боксит с лиловыми пятнами	Суживающийся пизолитовый боксит
»Аггломерат« боксита	Плотный красный боксит	Обломочный красный боксит	Желто-коричневый боксит, содержащий пизолиты
Светло-желто-желто-коричневый боксит, папоротник <i>Osmundaceae</i>	Светло-жёлтый боксит с белыми пятнами	Светло-желтый боксит	Желто-коричневый плотный боксит
Полосатый боксит с белыми пятнами			Красный плотный боксит
Лиловая корка с минералом <i>Co</i>	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Богатая железом бокситная кора	отсутствует	»Бокситовая« глина, жирная при прикосновении	Богатая железом »бокситная кора«
Содержащая карбонаты железная кора с распыленным доломитом	Содержащая карбонат железистая кора с распыленным доломитом	»постепенно исчезает«	»постепенно исчезает«
Главный доломит	Главный доломит	Главный доломит	Главный доломит

6. Продукты выветривания карбонатных подстилающих пород содействовали лишь несущественно в образовании гантского боксита.

7. Часть кобальта-никеля и ванадия сконцентрировалась эпигенным образом вблизи подошвы и кровли рудного тела.

8. Заслуживает внимания содержание золота в гантском боксите, хотя оно количественно и незначительно.

9. Гантский боксит содержит, главным образом, бемит с изменяющимся содержанием каолинита и незначительным — гидрагиллита.

PROMIMOMYS COR N. G. N. SP., EIN ALTERTÜMLICHER ARVICOLIDE AUS DEM UNGARISCHEN UNTERPLEISTOZÄN

Von
M. KRETZOI

UNGARISCHE GEOLOGISCHE ANSTALT, BUDAPEST

Eingegangen am 14. Oktober 1954

Im Jahre 1954 durchgeführte Ausgrabungen an den durch die Arbeiten von T. KORMOS [1—3] bekannt gewordenen Fundstellen bei Csarnóta im Villányer Gebirge, Südungarn, ermöglichten einerseits das Klären des faunistischen Bildes dieser Faunen, die durch das Zusammenwerfen des gesammelten Fossilienmaterials sämtlicher hiesiger Fundstellen seitens KORMOS den Anschein von »Mischfaunen« erweckten, andererseits die Beschreibung eines unbekannten neuen Arvicoliden, der an Primitivität den altertümlichsten Typen, wie *Prometheomys*, *Baranomys*, *Microtodon* und *Mimomys moldavicus*, gleich- oder nahekommt. Dieser neuen Form seien auch folgende Zeilen gewidmet.

KORMOS gibt in seinem Sammelbericht über die »präglazialen« Faunen des Villányer Gebirges [3] von den Fundstellen bei Csarnóta folgende »Gesamtfauna« an (später hinzugekommene Formen der Sammelfauna werden durch einen vor den Namen gesetzten Stern bezeichnet):

Bufo viridis LAUR., *Rana esculenta* L., *Lacerta viridis* LAUR., *Testudo baranyaensis* SZALAI, **Pliogallus kormosi* GAILL., **Pliogallus crassipes* GAILL., *Hirundo* sp. ind., *Pyrrhocorax* (?) sp. ind., *Talpa praeglacialis* KORM., *Galemys semseyi* KORM., *Erinaceus* sp. indet., *Beremendia fissidens* (PET.), *Petényia hungarica* KORM., *Crocidura kornfeldi* KORM., *Rhinolophus* sp. ind., *Pliolagus beremendensis* KORM., *Hypolagus brachygnathus* KORM., *Prospalax priscus* (NHRG.), *Baranomys löczyi* KORM., *Dolomys milleri* NEWT., *Dolomys hungaricus* KORM. **Apodemus*

sylvaticus L., **Apodemus* sp. ind., *Panthera* sp. ind., *Epimachairodus hungaricus* KRETZOI, *Canis mosbachensis* SOERGEL, *Nyctereutes petényii* KORM., *Mustela palerminea* PET., *Baranogale helbingi* KORM., *Pannonictis pliocaenica* KORM., *Rhinoceros etruscus* FALC., *Cervus* (?*Rusa*) sp. ind., *Megaceros* cf. *dupuisi* STEHLIN, *Alces* sp. ind., *Capreolus* aff. *pygargus* GM., *Tragelaphus* cf. *torticornis* AYM., *Procamptoceras* cf. *brivatense* SCHAUB, *Hemitragus* cf. *bonali* HARLÉ et STEHLIN, *Innuus* cf. *florentinus* COCCHI.

Von der Verteilung der Faunenelemente erfahren wir aus derselben Zusammenfassung [3, p. 1084] bloss, dass die als oberer Bruch bezeichnete Fundstelle

neben *Innuus* Reste von Antilopen und Cerviden, die *Baranomys*- und *Baranogale*-Reste, der untere Bruch dagegen Pantherreste, sowie den *Nyctereutes petényii*-Unterkiefer und *Varanus*-Reste lieferte. Die diesjährigen Ausgrabungen ermöglichten uns zwei kleinere Ausflüge nach Csarnóta zu unternehmen, die aus dem oberen Bruch (Csarnóta, Fundort Nr 2) folgende — bloss auf diese Fundstelle sich beziehende — Fossilienliste ergaben:

Celtis sp. ind. — 4¹,
Gastropoda ind. — 2,
Gastropoda II. ind. — 1,
Limax sp. ind. — 1,
Julidae ind. — 1,
Bufo sp. ind. — 20,
Ophidia ind. — massenhaft,
Lacerta sp. ind. — 3,
Ophisaurus intermedius BOLKAY — 1,
Testudo (?) sp. ind. — Bruchstücke,
Aves indet. I. — 1,
Aves ind. II. — 1,
Aves ind. III. — 1,
Passeriformes ind. — 1,
Sorex cf. *runtionensis* HINTON — 1,
Sorex cf. *minutus* LINNÉ — 1,
Peténia hungarica KORMOS — 3,
Beremendia fissidens (PETÉNYI) — 5,

Crocidura kornfeldi KORMOS — 3,
Rhinolophus sp. ind. — 4,
Myotis cf. *baranensis* KORMOS und
Myotis cf. *steiningeri* KORMOS — 19,
Prospalax priscus (NEHRING) — 7,
Allocricetus bursae SCHAUB — 1,
Parapodemus sp. — 14,
Apodemus (?) sp. ind. — 1,
Apodemus sp. ind. (kleine Arten) — 5,
Baranomys lóczyi KORMOS — 1,
Promimomys cor n. g. n. sp. — 1,
Dolomys milleri NEHRING — 2,
Pliomys (?) *hungaricus* (KORMOS) — 6,
Clethrionomys (?) sp. ind. — 2,
Lagotherium beremendense (PETÉNYI) — 14,
Baranogale beremendensis (PETÉNYI) — 6,
Gazellospira aff. *torticornis* (AYMARD) —
 Schädel-Bruchstücke.

Die Zusammensetzung der Fauna spricht entschieden für ein untersizilisches (untercromerisches) Alter, d. h. für eine Parallelisierung mit den Faunen Beremend, Villány-Kalkberg, Gundersheim, usw.

Um zu dem Arvicolidenfund überzugehen, sei hier ein linkes Unterkieferfragment mit M_1 , Stumpf des J , und vordere Wurzel des M_2 eines grösseren Tieres aus der Verwandtschaft der *Mimomys*-Gruppe näher beschrieben.

Promimomys n. gen.

Genoholotypus: *P. cor* n. sp.

Umfang der Gattung: *P. cor* n. sp. und *P. moldavicus* (KORMOS 1934).

Diagnose: Mittलगrosse Arvicoliden mit brachyodonten, massigen Molaren, ohne Zementausfüllung der Einbuchtungen, mit niedrig-helmförmiger, einfacher Paralophid-Schlinge, konfluent ausgebildetem Proto- und Endolophid-Prisma, massiger Hypolophid-Schlinge.

Vergleiche: S. unter der Artbeschreibung.

¹ Stückzahl der Fossilien.

Promimomys cor n. sp.

H o l o t y p u s: Linkes Unterkieferfragment mit M_1 , sowie dem Stumpf des I und Vorderwurzel des M_2 .

D i a g n o s e: Von *P. moldavicus* (KORMOS) durch einfachen, breit abgerundeten Vorderrand der Vorderschleife (Kappe), sowie ausgeprägtere Brachyodontie gut getrennte, etwas auch grössere Art.

A b m e s s u n g e n: Unterkieferhöhe unter M_1 5,2 mm. Länge des M_1 2,9 mm. Breite desselben 1,6 mm.

V e r g l e i c h e: Beim Vergleich mit der neuen Form können *Anatolomys*, *Microtodon*, *Baranomys*, *Prometheomys* und *Mimomys* in Betracht kommen.

Anatolomys fällt infolge hesperomyinen-artiger Molarenstruktur und abgerundeten Formen gleich aus. Die zweite unterpliozäne Form *Microtodon atavus* (SCHLOSSER) zeigt schon nahe Beziehungen, ist aber durch den viel schwächer ausgebildeten Paraconid-Höcker, diesen nach hinten verbindenden langen Hals noch immer gut abzutrennen.

Baranomys loczyi derselben Lokalität ist neben sehr kleinen Dimensionen durch relativ noch breitere, dagegen aber weniger gewölbte und noch einfachere Vorderschlinge, steil nach vorne gerichtete, tiefe, labiale Einbuchtungen und *Microtodon*-artig nicht abgerundetem Hinterrand der Hypoconidschlinge am M_1 gut zu unterscheiden.

Prometheomys weist am M_1 neben gleicher Tendenz und Stufe der Entwicklung etwas abweichende Proportionen und infolge abgerundeter Einbuchtungen im allgemeinen konfluente Prismen auf. Ausserdem vertritt die lebende Gattung ein ganz anderes Entwicklungstempo, als die fossilen Arten von *Promimomys*.

Typische *Mimomys*-Formen unterscheiden sich von *Promimomys* vor allem durch relativ starke Hypsodontie, schlanker gebaute Backenzähne, sowie komplizierte, hochgetürmte Vorderkappe. Betrachten wir die Unterschiede gegenüber *Mimomys moldavicus* (KORMOS) aus dem untersten Pleistozän der Moldau, so schrumpft der Unterschied in bezug auf Komplikation der Vorderkappe, Ablauf der Ein- und Ausbuchtungen, ebenso wie Brachyodontie beträchtlich zusammen.

Besonders wichtig ist die Übereinstimmung zwischen *Promimomys* und *Mimomys* im Verlauf der Ein- und Ausbuchtungen der Molaren; während nämlich besonders bei *Baranomys* die Einbuchtungen der Labialseite steil nach vorne geneigt und lang sind — wodurch eine Konfluenz der Prismen in der Richtung hinten-aussen mit vorne-innen eintritt — sind die labialen Einbuchtungen bei *Promimomys* und *Mimomys moldavicus* schwach und weniger nach vorne geneigt, wodurch die Konfluenz in der Richtung vorne-aussen zu hinten-innen stattfindet.



Tafel I

1. *Promimomys cor* n. g. n. sp. — Unterkieferfragment (Holotypus) von Csarnóta, Lok. Nr. 2 ;
unteres Sizilium. — Innenansicht. — Vergr. 10,5-fach
2. Dtto. — Aussenansicht desselben. — Vergr. 10,5-fach
3. Dtto. — Vorderansicht desselben. — Vergr. 9-fach
4. Dtto. — Kauflächenbild des M_1 desselben. — Vergr. 24-fach

Diese Übereinstimmung im M-Bau von *Promimomys* und *Mimomys* bzw. «*M.*» *moldavicus* einerseits und die Unterschiede zwischen diesen und *Baranomys* andererseits machen es wahrscheinlich, dass

1. *Microtodon* eine so mit Arvicoliden, wie mit der *Baranomys*-Gruppe verbundene, aber auch an *Hesperomyinen* von *Anatolomys*-Gestalt erinnernde Primitivform der Arvicoliden darstellt.

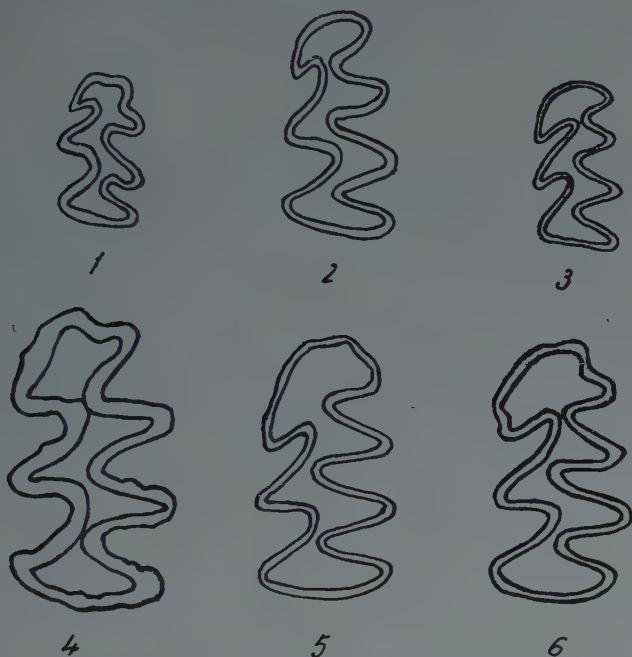


Abb. 1. Kaufläche des M_1 sin. bei 1: *Anatolomys*, 2: *Microtodon*, 3: *Baranomys*, 4: *Prometheomys*, 5: *Promimomys cor*, 6: *P. moldavicus*. — Vergr. verschieden.

2. *Promimomys* schliesst sich — trotz oberflächlichen Übereinstimmungen mit dem kleinen *Baranomys*-Typus derselben Lokalität — eng an *Mimomys*, d. h. an echte Arvicoliden an.

3. *Promimomys* ist im Zahnbau auch mit *Prometheomys* in engere Beziehung zu ziehen.

4. «*Mimomys*» *moldavicus* kann besser mit *Promimomys cor* als mit *Mimomys* s. str. generisch verbunden werden.

SCHRIFTTUM

1. Kormos, T.: *Canis Petényii* n. sp. und andere interessante Funde aus dem Komitat Baranya. — Mitt. a. d. Jahrb. d. k. Ung. Geol. Reichsanst. 19, Budapest, 1911.
2. Kormos, T.: Die präglazialen Bildungen des Villányer Gebirges und ihre Fauna. — Jahresber. d. k. ung. Geol. Reichsanst. f. d. J. 1916, Budapest, 1920.
3. Kormos, T.: Zur Geschichte und Geologie der oberpliozänen Knochenbreccien des Villányer Gebirges. — Math. und Naturw. Anz. d. Ungar. Akad. d. Wiss. 56, Budapest, 1937.
4. Kormos, T.: Neue pliozäne Nagetiere aus der Moldau. — Pal. Zeitschr. 14, Berlin, 1932.

5. Schaub, S.: Über einige fossile Simplizidentaten aus China und der Mongolei. — Abh. d. Schweiz. Palaeont. Ges. 54, Basel, 1934.
6. Kormos, T.: *Baranomys löczyi* n. g. n. sp. ein neues Nagetier aus dem Oberpliocän Ungarns. — Állatt. Közl. 30, Budapest, 1933.
7. Огнев, С. И.: Звери СССР и прилежащих стран. 6, Москва — Ленинград, 1948.

PROMIMOMYS COR N. G. N. SP.,

ОДИН ИЗ ДРЕВНИХ АРВИКОЛИД НИЖНЕГО ПЛЕЙСТОЦЕНА ВЕНГРИИ

М. КРЕЦОИ

Резюме

Новыми сборами, проведенными на классических местонахождениях, располагающихся в Вилланьских горах, в районе с. Чарнота, из верхней каменоломни (местонахождение № 2) была раскрыта нижне-сицилийская (= нижне-кромерская) фауна, включающая в себя 35 видов и являющаяся современной с таковыми местонахождений Беременд, Виллань — Мескёхедь и Гундерсгейм.

Разделенное по местонахождениям собрание окаменелостей в с. Чарнота до сих пор не было исполнено, что придает повышенное фаунистическо-хронологическое значение новому материалу.

Наиболее важным экземпляром материала, собранного в последнее время из местонахождения № 2, является обломок нижней челюсти одного из весьма примитивно организованных Арвиколид среднего роста, который здесь описывается под названием *Promimomys cor* n. g. n. sp. и сравнивается с самыми близкими к нему родами, как, напр., *Microtodon*, *Baranomys*, *Mimomys* и *Prometheomys*.

Кажется, что данная новая форма тесно связана с видом «*Mimomys*» *moldavicus* Кормос и является конгенетичным с ним.

PALEOZOIC FORAMINIFERA OF THE BÜKK MOUNTAINS

By
L. MAJZON

HUNGARIAN-SOVIET OIL CO., BUDAPEST

Manuscript received June 28, 1954

The Foraminifera, specifically *Fusulinae*, sampled from the Paleozoic deposits of the Bükk Mountains, were mentioned by K. PAPP [1] in 1907 and observed, according to E. VADÁSZ [2], in 1883 by J. KOCIS in a thin section of the limestone at Szelecsikő between Dédes and Nagyvisnyó. — In 1909, E. VADÁSZ collected and described a copious fauna from the deposits of Carboniferous slate at the railway cutting No 1 near the railway station at Nagyvisnyó. He mentions in his report that »a rich fauna of Foraminifera may be observed« in the thin sections of dark grey limestone interbedded with the strata of slate. Postponing to deal with the fauna in question, he enumerates a number of genera, e. g. *Trochammina*, *Endothyra*, *Valvulina*, *Nodosaria*, *Stacheia*, etc. — VADÁSZ adds that he, too, encountered *Fusulinae* in the limestone under the church at Dédes, and that they were so rare that he could not observe more than 3 specimens of poor preservation in a total of 30 thin sections.

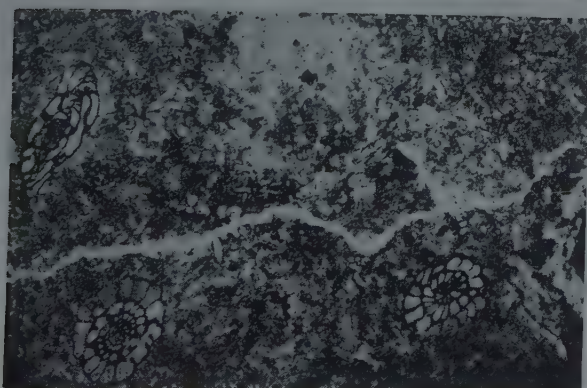
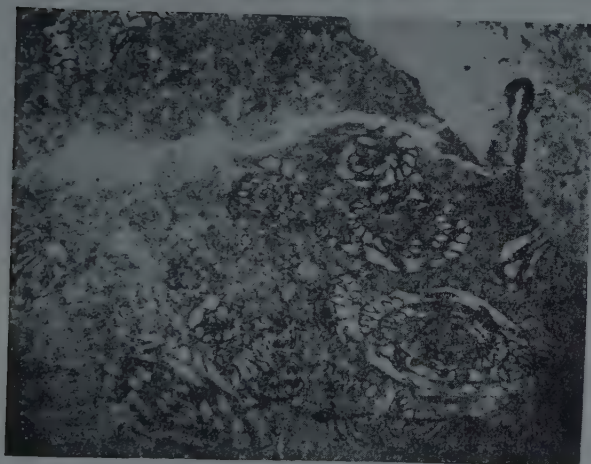
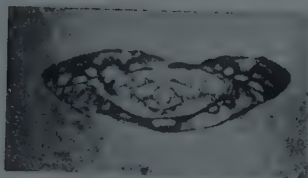
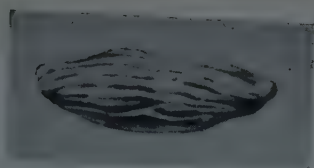
Z. SCHRÉTER [3—7], cartographer of the Bükk Mountains, mentions, that from 1913 to the present day sections of *Fusulinae* have been collected from the dark limestone in some localities of the Bükk Mountains, first classified as Carboniferous, and recently as Permian; he also reports the frequent occurrences of *Glomospirae* in the algal limestones. Both SCHRÉTER [4] and, before him, VADÁSZ affirmed that the rare occurrence of *Fusulinae* seemed to refer to the top of the Lower Carboniferous, although the latter did not exclude the possibility of their Upper Carboniferous age either. GY. RAKUSZ [8] is inclined, owing to the *Fusulinae* found in the dark limestones, to place the deposits into a higher horizon, and he stresses that the subdivision of the upper Carboniferous (Permian?) sediments of the Bükk Mountains cannot take place until the entire fauna »and especially the microfauna which promises to be very diversified« will have been examined. The material collected by VADÁSZ was thoroughly examined by GY. RAKUSZ [9] in 1932; he placed the slates of Nagyvisnyó into the lower Uralian (Stephanian) stage. RAKUSZ [9] believes the limestones to belong to the lower Permian. Referring to the hypothesis that the occurrence of the alga species *Mizzia velebitana* would warrant the assumption of the upper Permian, RAKUSZ is quite right in observing that »the presence of

Foraminifera excludes the possibility of such a young age, the more so, as the algal limestones are in close geological relation to the marly slates of Nagyvisnyó.« Establishing thus the lower Permian age of the limestones, he continues: »The Foraminifera determined do conform well to this age«. This, again, contradicts SCHRÉTER's opinion, who holds the dark limestones bearing *Lyttonia* and *Pseudophillipsia* to belong, in view of these Brachiopods, to the upper Permian, although he does not omit to observe that the occurrence of *Pseudophillipsia hungarica* points to a possible connection also with the Sicilian lower Permian limestones. Besides, the Soviet geologists living geographically closer to the Salt Range have classified the upper Permian limestones of India bearing *Lyttonia* as belonging to the Artinskian stage of the lower Permian.

Writing of the Foraminifera RAKUSZ remarks, that their rich association occurring in the 30 thin sections of SCHRÉTER as well as in his own additionally prepared ones are often showing a poor state of preservation. He further remarks that, while *Glomospirae* are abundant in the Bükk mountains, *Fusulinae* occur very rarely, so that no more than 8 specimens were found in a total of 50 thin sections. He mentions a *Fusulinella* and *Schellwienia* only generically: they were sampled from under the church at Dédes and from the Szelecsikő occurrence respectively. He also enumerates Foraminifera of various genera from different localities.

Visiting the neighbourhood of Nagyvisnyó in 1937 in the company of J. NOSZKY sen., author carried out collecting work himself at this locality. Going through this material he felt induced to revisit these outcrops. During this visit, paid this year in the company of the geologist L. CZIMBORAY, stratum samples have been collected from various places of the railway cutting at Nagyvisnyó. Besides the examination of the material collected by the author he has had the opportunity of examining also samples received from F. LEGÁNYI [5], Z. SCHRÉTER [10], K. BALOGH [12] and the Hungarian Geological Institute [10].

Of the material examined the clay shales bearing *Fenestella* sampled at the distance mark No 416 of the railway track at Nagyvisnyó have proved to be most interesting, and it was quite easy to wash out their Foraminifera content. Among these a form was frequently encountered which, resembling FISCHER's well known drawing of *Fusulina*, has an undulating, saddle-like shape of the upper part of the test. After bedding a number of these specimens into dentist's cement they were polished. The well developed chomata and the large embryonic chambers proved them to belong to a species that may be ranged into the genus *Aljutovella* RAUSER. Besides, the genus *Aljutovella* was in 1938 distinguished from *Profusulinella* RAUSER—CHERNOUSSOVA by Soviet paleontologists, as by RAUSER—CHERNOUSSOVA herself, on the basis of the species *P. aljutovica*. The genus *Profusulinella* held by CUSHMAN to be the synonym of *Fusiella* LEE & CHEN, was accepted by SIGAL who, as a matter of course,



1. *Aljutovella* sp. At the distance mark No 416 of the Nagyvisnyó railway line. Upper Carboniferous clay shale, (Washed sample). $\times 20$.
2. Idem. (Thin section of specimen bedded in tooth-cement). $\times 20$.
3. Dark grey limestone. *Triticites*, *Schubertella*, in the left upper corner *Climacanmina* sp. From Alsószőlőkőve at Mályinka. Lower Permian. $\times 20$.
4. Dark grey limestone. In the left upper corner, *Rauserella* sp. From Alsószőlőkőve at Mályinka. Lower Permian. $\times 30$.

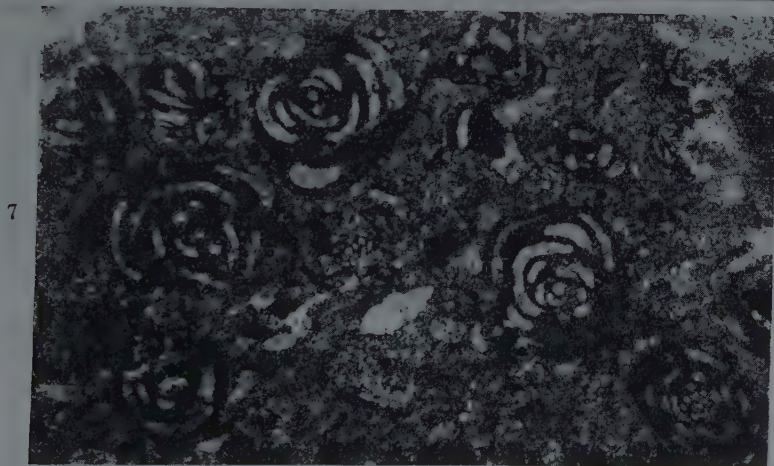
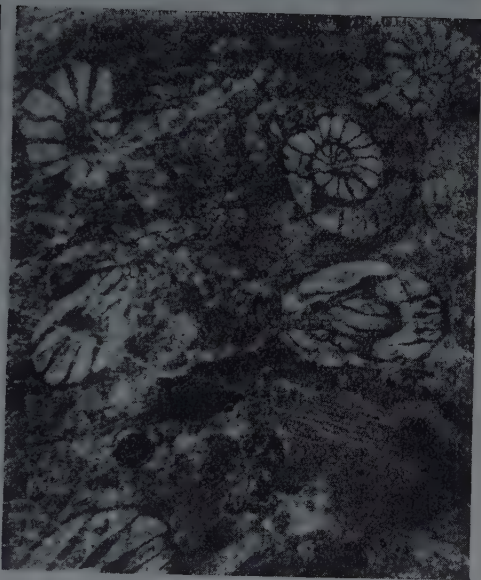
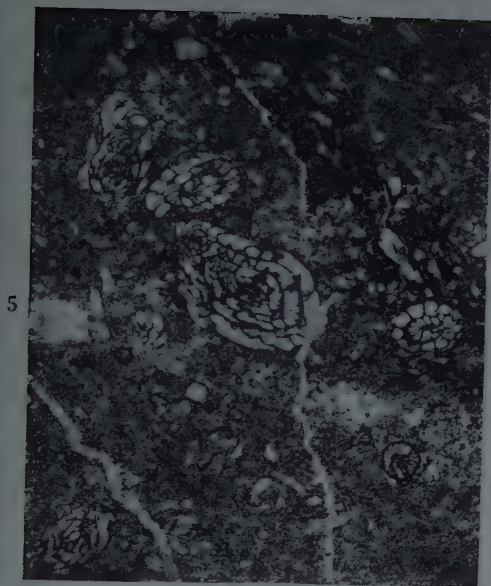
drew a distinction between the two genera. Species of these genera have been found in the beds of the Moscovian stage in the Soviet Union, as well as in the Chinese »Huanglung« limestone and in the »Lampasas« series of Texas. A few Ostracoda have also been found in the material under review.

The polished sections of the black limestone overlying the clay shale of Nagyvisnyó also contain Foraminifera and in some places also fair amounts of the varieties of *Fusulina*. Of the material collected or being at the author's disposal the polished sections of the material sampled from the localities Nagyboronáslápa at Nagyvisnyó, Alsó- and Felső-Szöllőkő at Mályinka, Dezsőkő and Szelecsikő at Dédes, as well as the sections of the VADÁSZ-collection from under the church at Dédes, as illustrated by RAKUSZ, have proved to contain the same varieties. The thin sections of the last named limestone frequently contain sections of *Triticites* and *Schubertella* tests cut at various angles. Species of these genera existed, in the case of *Triticites*, from the lower part of the upper Carboniferous to the top of the lower Permian, whilst as regards *Schubertella*, from the lower part of upper Carboniferous to the middle part of upper Permian. It is to be mentioned here that Fig. 11 of Table VII in the Monography by RAKUSZ seems to be unique, inasmuch, as no *Fusulinid* of an interior structure similar to that collected from the limestone under the church at Dédes has ever been found in the Bükk mountains. It may represent a tangentially polished section of *Schwagerina*.

Other kinds of Foraminifera are also observable in the thin sections of the limestones of these occurrences, e. g. two sections of *Glyphostomella* from the Szentlélek-Valley. This genus occurring in the Carboniferous is usually quoted by Soviet paleontologists under the name *Bradyina*. Species of the genera *Climacammina* and *Rauserella* may be observed in the polished sections of the dark limestone from Alsószöllőkő at Mályinka, while, apart from *Triticites* and *Schubertella*, a section showing 17 chambers, similar to, if not identical with, *Nummulostegina* can be seen in the dark limestone from Felsőszöllőkő, also at Mályinka. It is worth mentioning that Fig. 11 of Table III in the Monography by RAKUSZ, namely *Bigenerina* nov. sp. originating from the locality Alsó-Méheskert at Dobsina, is completely identical with our *Climacammina* from Mályinka.

These layers are of a younger age, which is proved partly by the fact that the forms observed in them are spread over Carboniferous and Permian rocks alike, and partly by the appearance of *Rauserella* and *Nummulostegina* (*N. velebitana* SCHUBERT), forms of definitely Permian age.

The dark limestones in the vicinity of Nagyvisnyó, of the Kerekhegy at Mályinka and in the neighbourhood of Nekézseny, may belong to a younger facies, where the family *Fusulinidae* is no longer present, whilst *Glomospirae* are frequently occurring. The Foraminifera described by RAKUSZ were also sampled from this facies, together with calcareous Algae.



5. Dark grey limestone. *Triticites* sp., in the right lower part of the polished section, *Nummulostegina velebitana* SCHUBERT. From Felsőszőlőkő at Mályinka. Lower Permian. $\times 30$.
6. Dark grey limestone. *Schubertella* sp. From Dezsőkő at Dédes. Lower Permian. $\times 40$.
7. Dark grey limestone. *Glomospira* sp. Railway cutting No 3 at Nagyvisnyó, Permian, $\times 30$.

Besides remains of Algae (?) and Bryozoa, a great number of Ostracoda and a few species of *Geinitzia* have been washed out of the material collected by K. BALOGH from the calcareous clay shales interbedded with these limestones in the neighbourhood of Nekézseny.

The dark limestones of the railway cutting No 5 at Nagyvisnyó, in which among others, *Lyttonia nobilis* has been found, belong to the highest horizon. So far, no remains of Foraminifera have been found in them.

It would appear from what has been discussed above that the layers of clay shale bearing *Fenestella*, cropping out around the distance stake No 416 of the Nagyvisnyó railway track, may be regarded as the most ancient ones, this assumption being confirmed also by the presence of *Profusulinellae* and *Aljutovellae* found in and prepared from samples of this place. While still encountering fusulinid-like forms in the overlying dark grey limestones, these appear further upwards, to be replaced by *Glomospirae*. They were, in their turn, ousted by some Foraminifera, but chiefly by Algae and Ostracoda which are predominant in the overlying strata (e. g. in the calcareous slates of Nekézseny). Even these are missing from the limestone bearing *Lyttonia* from the railway cutting No 5 at Nagyvisnyó, and no Foraminifera have been found in them up to the present either.

In the region under review of the Bükk mountains there is a continuous deposition beginning from the deposits considered to be most ancient. The clay shale of the upper Carboniferous interbedded with limestone and calcareous slate is found to be bedded into the limestone. The fauna of Foraminifera presents a corresponding picture of development, as the forms of *Triticites* and *Schubertella* following the *Aljutovella* of the Carboniferous period, occurring in the shales, refer already to the lower part of the Permian, while the said forms, appearing in the upper layers accompanied by remains of *Rausserella* and *Nummulostegina*, have to be regarded as definitely Permian; these are followed by limestones containing *Glomospirae*. The age relations of the individual strata are tabulated in the annex. As regards the bathymetric conditions of the strata dealt with, the author cannot but confirm the findings of VADÁSZ and RAKUSZ, since the members of the family *Fusulinidae*, the same as the *Alveolinidae* and *Camerinidae*, represent without exception neritic forms. This assumption seems to be justified not only by the very frequent occurrence of *Fenestellae* belonging to the Bryozoa, and by various Algae (*Mizzia* and *Stolleyella*) often occurring in quite considerable quantities, but also by the corals found and reported from these deposits.

It has been pointed out by E. VADÁSZ [2], that the still insufficiently subdivided Carboniferous complex of the Bükk mountains presents a sequence of neritic strata extending also into the Permian, formed by a continuous sedimentation throughout the whole Carboniferous age. Such hypothesis is confirmed by the Foraminifera examined proving an East European marine facies

extending from the Moscovian stage to and including the lower Permian (Artinskian) stage. The lack of Foraminifera precludes the possibility of classifying the strata bearing *Lyttonia nobilis* as upper Permian. Based in the first place on the standard stratigraphical division as established by Soviet authors, the Carnian Alps and the Sicilian marine Permian may be placed at the closing stage of the lower Permian. It is hoped that this problem will be solved in the near future by the investigations now in progress on sedimentary geology and tectonics of the territory, as well as the biostratigraphy of the entire fauna collected.

Stratigraphic Summary of the Paleozoic Foraminifera in the Bükk-Mountains

Age		Site of collection	Fauna	Rock type
Permian	Upper	Railway cutting No 5 at Nagyvisnyó	<i>Lyttonia nobilis</i> , <i>Waagenophyllum indicum</i> , <i>Pseudophillipsia hungarica</i> . No Foraminifera, so far	Dark limestone
		Quarry at Nekézseny	<i>Algae</i> , <i>Ostracoda</i> , <i>Geinitzia</i> sp. disc-shaped species	Calcareous argillaceous slate
	Lower	East of Railway Station at Nagyvisnyó; railway cuttings Nos 3 and 4 at Nagyvisnyó; Határtető at Nagyvisnyó; Szodonkakút east side of Kerekhegy at Mályinka	<i>Mizzia velebitana</i> , <i>Stolleyella velebitana</i> , <i>Glomospira</i> sp. (frequent) Other Foraminifera	Dark limestone
		(Artinskian) Alsó- and Felsőszőlőkőve (at Mályinka); Nagyboronás-lápa (at Nagyvisnyó); Dédes (church and Dezsőkő); Szelecsikő (between Visnyó and Dédes); Valley of Szentlélek	<i>Waagenophyllum</i> , <i>Siphonophyllia</i> , <i>Nummulostegina velebitana</i> SCHUBERT; <i>Triticites</i> sp., <i>Schubertella</i> sp., <i>Schwagerina</i> sp. <i>Rauserella</i> sp. <i>Glyphostomella</i> sp.	Dark limestone
Carboniferous	Upper (Uralian)	Railway cutting No 1 about 1 mile from railway station at Nagyvisnyó	Fauna collected by RAKUSZ and VADÁSZ: <i>Phillipsia eichwaldi</i> , <i>Palaeacis obtusa leganyii</i>	Argillaceous slate
	(Moscovian)	Distance mark No 416 at Nagyvisnyó railway track	<i>Fenestella</i> sp. <i>Poteriocrinus</i> sp. <i>Aljutovella</i> sp.	Argillaceous slate

SUMMARY

Sections of Foraminifera have long been known from Paleozoic deposits in the Bükk mountains (VADÁSZ, RAKUSZ). Also forms other than fusulinids are mentioned in the works of the latter. In recent investigations it has been possible to separate *Aljutovella* specimens from the upper Carboniferous clay shale bearing *Fenestella*, which crops out in the vicinity of the railway station at Nagyvisnyó. In contradiction to literature data, Foraminifera occur fairly frequently in some of the dark grey limestones of the said deposits and of other Permian beds. The respective thin sections contain the forms of *Triticites* and *Schubertella*; there are also rare occurrences of *Glyphostomella* accompanied by *Climacammina*, *Rauserella* and *Nummulostegina velebitana* SCHUBERT.

The *Bigenerina* nov. sp. of RAKUSZ represents a form of *Climacammina*.

The dark grey limestones bearing *Glomospira* are of a younger age. A great number of Ostracode and some species of *Geinitzia* have been found in the calcareous clay shale interbedded with these limestones in the neighbourhood of Nekézseny.

It has already been pointed out by E. VADÁSZ that the Bükk mountains represent a Carboniferous formation which has not been sufficiently subdivided so far, and that this series, extending gradually into the lower Permian, is of a neritic facies. This assumption seems to be justified by the examined Foraminifera which refer to an East European development from the Moscovian to and including the lower Permian (Artinskian stage). Lack of Foraminifera precludes the possibility of proving that the beds bearing *Lyttonia* belong to the Permian. Investigations now in course on the sediments and the tectonics of the mountains, as also a biostratigraphical examination of the entire fauna will have to clear this problem. New data are furnished in this respect by the «Permocarboniferous» material containing Foraminifera from the well at Karád, south of the Lake Balaton.

The annexed Stratigraphic Table shows the distribution of Paleozoic Foraminifera.

LITERATURE

1. Papp, K.: Miskolc környékének geológiai viszonyai. Magy. Földt. Int. Évk. XVI, p. 105, 1907 (Geological Conditions of the neighbourhood of Miskolc).
2. Vadász, E.: Geológiai jegyzetek a borsodi Bükk-hegységből. Földt. Közl. XXXIX, p. 170, 1909 (Geological Notes from the Bükk Mountains in the County Borsod).
3. Schröter, Z.: A Bükkhegység északnyugati része. Földt. Int. Évi Jel. 1913-ról, p. 296, 1914 (Northwestern Part of the Bükk Mountains).
4. Schröter, Z.: Pereces és Sajószentpéter környékének földtani viszonyai. Földt. Int. Évi Jel. 1916-ról, p. 332, 1917 (Geological Conditions in the vicinity of Pereces and Sajószentpéter).
5. Schröter, Z.: A Bükk-hegység geológiája. Beszámoló a Magy. Földt. Int. vitaüléseinek munkálatairól, 1943 (Geology of the Bükk Mountains).
6. Schröter, Z.: Uppony, Dédes és Nekézseny, továbbá Putnok vidékének földtani viszonyai. Magy. Földt. Int. Évi Jel. 1941—1942. évekről, I, p. 166, 1945 (Geological Conditions in the neighbourhood of Uppony, Dédes, Nekézseny and Putnok).
7. Schröter, Z.: Földtani vizsgálatok Nagyvisnyó vidékén. Magy. Földt. Int. Évi Jel. az 1951. évről, p. 157, 1953. (Geological Investigations in the neighbourhood of Nagyvisnyó).
8. Rakusz, Gy.: A dobsinai és bükk-hegységi karbon sztratifráfiai és paleogeográfiai helyzetéről. Földt. Közl. LVII, p. 208, 1928. (Stratigraphic and paleogeographic situation of the Carboniferous of Dobsina and the Bükk Mountains).
9. Rakusz, Gy.: Dobsinai és nagyvisnyói felsőkarbon kövületek. Geol. Hung. ser. Pal. 8, 1932 (Upper Carboniferous Fossils from Dobsina and Nagyvisnyó).
10. Jablonszky, J.: Magyarországi karbonkorú algák. Földt. Közl. XVIII, p. 397, 1918 (Carboniferous Algae in Hungary).
11. Schröter, Z.: *Lyttonia* a Bükk-hegységből. Földt. Közl. LXVI, 1936 (*Lyttonia* from the Bükk Mountains).
12. Schröter, Z.: *Trilobiták* a Bükk-hegységből. Földt. Közl. LXXXVIII, 1948 (*Trilobites* from the Bükk Mountains).
13. Kolozsvári, G.: Magyarország permo-karbon koralljai. Földt. Közl. LXXXI, 1951 (Permian-Carboniferous Corals in Hungary).
14. Schelwien, E.: Monographie der Fusulinen. Teil. I, Palaeontographica, 55, p. 145, 1908.

15. Schelwieh, E.: Die Fauna des karnischen Fusulinenkalks. Teil II, Palaeontographica 44, p. 237, 1897.
16. Schubert, R. J.: Zur Geologie des österreichischen Velebit. Jahrb. geol. R. A. 58, p. 377, 1908.
17. Rauser-Chernoussova, D. M., Grislova, G. D., Leontovitch, G. E., Safonova, T. P. and Tchernova, E. T.: The Middle Carboniferous Fusulinidae of the Russian Plateau and the Adjacent Regions. Academy of Sciences of USSR, 1951.
18. Reillinger, E. A.: Middle Carboniferous Deposits in the Middle Part of the Russian Plateau. Geolog. Inst. of the Acad. of Sc. of USSR, 126, No 47, 1950.
19. Rauser-Chernoussova, D. M.: Some New Foraminifera from the Lower Carbon. Beds of the Moscow Basin. Ibid. 62, No 19, p. 227, 1948.
20. Rauser-Chernoussova, D. M.: Some New Foraminifera from the Lower Carbon of the Szizsan-District. Ibid. 62, No 19, p. 239, 1948.

ПАЛЕОЗОЙСКИЕ ФОРАМИНИФЕРЫ В ГОРАХ БЮКК

Л. МАЙЗОН

Резюме

В палеозойских слоях Бюккских гор давно уже были известны шлифы фораминифер (*Вадас*, *Ракус*). В работах этих исследователей упоминаются также другие формы кроме фузулинид. В течение новейших исследований вблизи железнодорожной станции Надъвишньо оказалось возможным отмучивать *Aljutovellae* из верхне-карбонного глинистого сланца с *Fenestellae*.

В противоречии литературным данным, в отдельных темносерых известняках местонахождений, относящихся к пермскому периоду, часто встречаются остатки фораминифер. Они представлены формами *Triticites* и *Schubertella*, а реже и *Glyphostomella*, в сообществе с *Climacammina*, *Rauserella* и *Nummulostegina velebitana* Schubert, *Bigenerina* nov. spec. *Rakusz* является собственно видом *Climacammina*. Содержащие *Glomospirae* темносерые известняки более молодого возраста, и среди них мы очень часто встречаем формы, относящиеся сюда, и только сюда. Многочисленные *Ostracodae* и несколько *Geinitzia* sp. были найдены в окрестности с. Некежень в известковом глинистом сланце, залегающем между этими известняками. Э. Вадас указал уже на то, что каменноугольная, постепенно переходящая в Перм свита гор Бюкк представляет собой до сих пор недостаточно расчлененную неритовую формацию. Исследованные фораминиферы подтверждают это предположение, свидетельствуя о восточно-европейском развитии от московского яруса до нижне-пермского (артинского) яруса включительно. Нельзя доказать принадлежности к верхне-пермскому периоду слоев с *Lyttonia* из-за отсутствия фораминифер. Текущие исследования всей фауны: тектонические и седимент-петрографические, а также биостратиграфические способствуют разъяснению этого вопроса. Новые данные получены в этом направлении благодаря пробам «пермокарбона», содержащего новые фораминиферы в бурениях с. Карад, к югу от озера Балатона.

Стратиграфическое распространение палеозойских фораминифер указано в приложенной таблице.

THE DETERMINATION OF THE OPTIMAL WATER-CEMENT RATIO OF CONCRETE BY ELECTRICAL MEANS*

(PRELIMINARY REPORT)

By
I. NÁRAY-SZABÓ and G. SZUK

INSTITUTE FOR BUILDING RESEARCH (ÉTI), BUDAPEST

Manuscript received November 6, 1954

It is well known that the strength of concrete depends to a large extent on the weight ratio of cement and water added to the dry mixture. Several formulae have been suggested (by FERET, ABRAMS, BOLOMEY, GRAF and others) for the determination by preliminary calculation of the strength of concrete prepared with a given quality and quantity of cement and with the addition of different amounts of water. None of these formulae can predict a maximum strength with finite values obtained for the amount of water, although experience shows that there exists in every case an optimal water-cement ratio for a given dry mixture, yielding the maximum strength obtainable for the said dry composition. We have not found any explanation for the existence of an optimal water-cement ratio in the literature and it seems that there is no possibility for a preliminary calculation of it.

The knowledge of this optimal water-cement ratio is none the less of basic importance in the technology of concrete and a method capable of determining it would be of most valuable service.

In the following we describe a method for the experimental determination of the optimal water-cement ratio of any concrete batch, based on the measurement of the electric resistance of the fresh wet concrete.

1. The electric resistance of wet sand

Dry sand has an extremely large resistance, but if we add a small quantity of water to it and mix it up thoroughly, then fill it loosely in a rectangular box made from PVC, having two parallel copper electrodes and measure its resistance with a. c., we obtain a finite value. Adding further measured amounts of water and measuring the resistances in a similar way affords plotting diagrams of the type shown in Fig. 1. These curves are of roughly exponential type, but they show in each case an inflexion point where the slope becomes suddenly

*The topic of this paper is closely related to Sedimentary Petrography and Hydrology (The Editor).

steep and is followed by a decrease of resistance. A similar effect may be obtained by using an $n/10$ solution of KCl as wetting liquid; naturally, in this case the absolute values of resistance will be lower, but the position of the inflexion point remains practically the same.

It is an important fact that the smaller the grain size of sand, the larger amount of water (or $n/10$ KCl) is needed for reaching the inflexion point. On

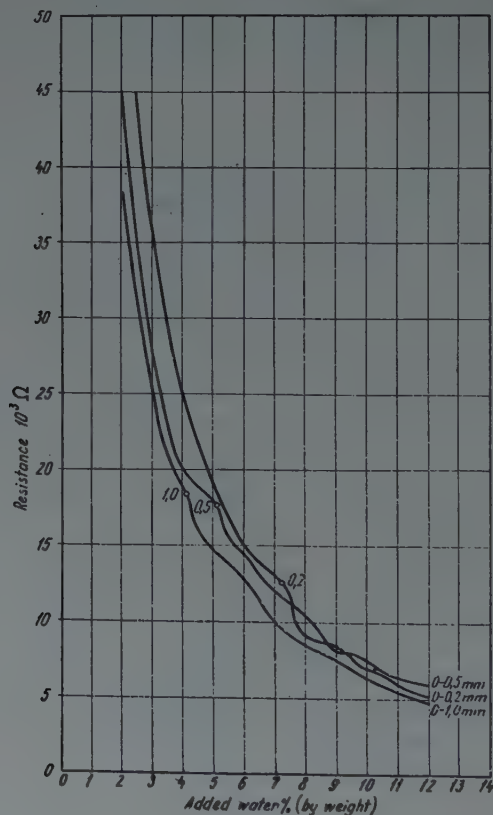


Fig. 1. Electric resistance of sand against water added

the other hand, the larger the specific surface of sand the more liquid is necessary for wetting it. The connexion between the specific surface and the amount of added water at the inflexion point is obvious from Fig. 1.

An explanation of this phenomenon is given by comparing the pore volume of loosely filled in sand with its resistance. As seen in Fig. 2, the pore volume of wet sand increases with humidity up to about 2 per cent of added water, then it remains practically constant until a sharp drop occurs just at the value where the resistance curve has an inflexion point.

The wetting process can be divided in the following steps :

a) Wet spots are formed at certain points of the grain surface ; the grains stick to each other in any position, causing the formation of holes between them, and consequently the pore volume to increase.

b) The wet spots grow until the whole grain surface is coated with a liquid film. Up to this point the pore volume will increase.

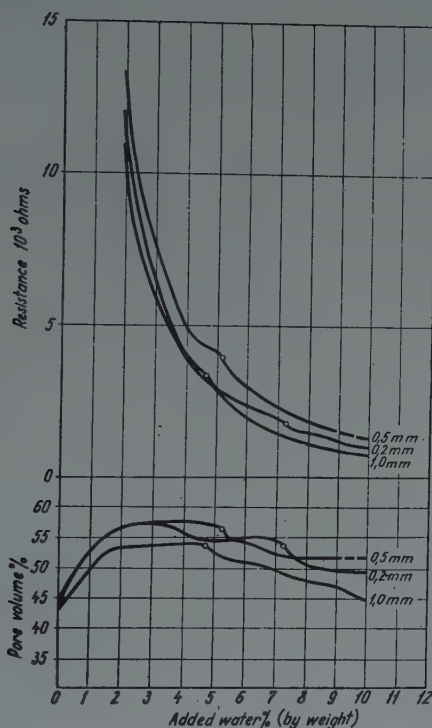


Fig. 2. Relation of grain size and the inflexion point of resistance of wet sand

c) From this point the thickness of liquid surface film grows, its area remaining practically the same, and electric resistance gradually decreases.

d) The surface film having reached a certain thickness, the sharp corners of the gaps will be rounded and a meniscus formed in each void. Grains become afloat to a certain extent and pore volume decreases suddenly. At the same time the conducting cross-section grows at a higher rate than before and consequently, electric resistance undergoes a sharp drop i. e. the plot shows an inflexion point.

e) When the pores are totally filled up with water, their volume will increase slowly since the liquid extends the space between grains. The conducting cross-section will slowly increase causing the resistance to drop in proportion to it.

These stages of the wetting process are illustrated in the schematic drawings of Fig. 3.

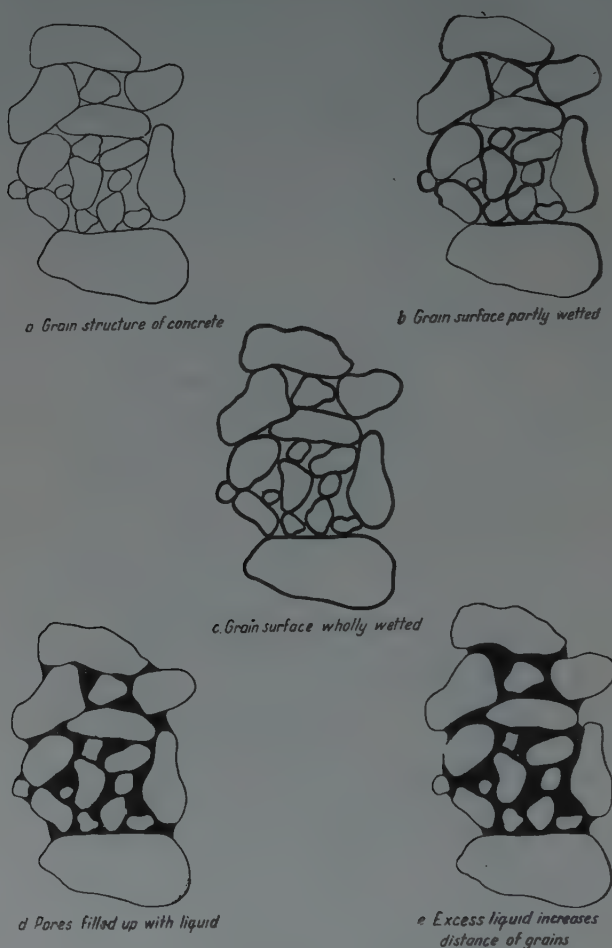


Fig. 3. The stages of wetting process

2. The electric resistance of cement paste

Like dry sand, dry cement has also a very great resistance which sharply decreases on adding successive amounts of water. Up to about 20 per cent (by weight) of added water the slope of the resistance diagram is very steep. There is a point A for each brand of cement at which the slope decreases markedly and here the wet cement begins to form small lumps. Further amounts of water make the wetted cement gradually plastic and this process is completed at a

point B. The resistance which, from point A (22—24 per cent of added water), drops before point B (26—29 per cent of added water), remains nearly constant until point C is reached (29—32 per cent of added water), where the paste begins to flow. Further addition of water makes no significant difference. Five different brands of cement show more or less the same general picture (Fig. 4).

At point B the pore volume of paste is near to zero, i. e. 0,8 per cent. — For our purpose it is point C which is of most interest, since the cement paste should

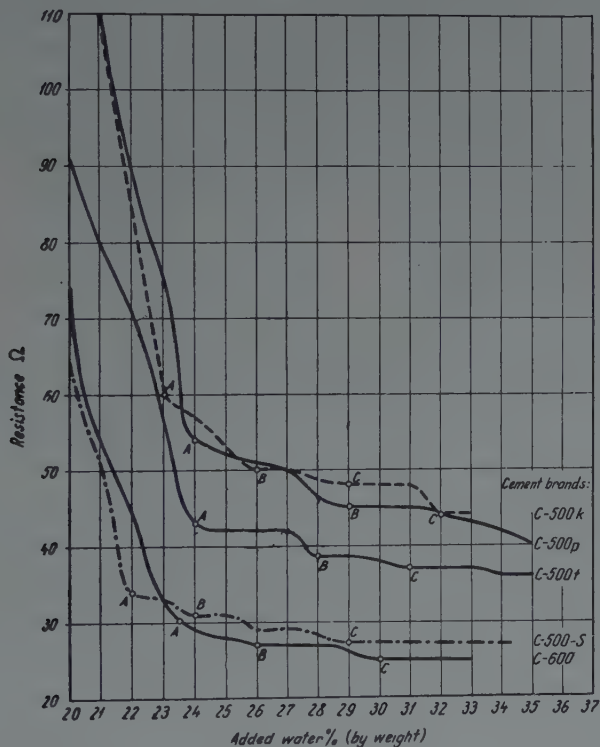


Fig. 4. Electric resistance of different cement pastes against amounts of water added

coat the grains of the aggregate and this can be achieved only with flowing paste.

3. The electric resistance of cement mortars

We made several cement mortars from 1 part of cement and 3 parts (by weight) of sand by using five different brands of cement and two kinds of sand (grain size 0—1,0 mm and 0—0,2 mm, respectively). Adding gradually increasing quantities of water, the resistance of these mortars loosely filled in the re-

sistance box described above were measured. The resistance curves plotted against water content show each a very well expressed inflexion point (Fig. 5). The inflexion point of mortars made with sand of larger specific surface lies at higher values of water-cement ratio.

The quantity of water necessary for the flowing consistency of paste thus determined, we can easily obtain the excess water in the mortars, needed for

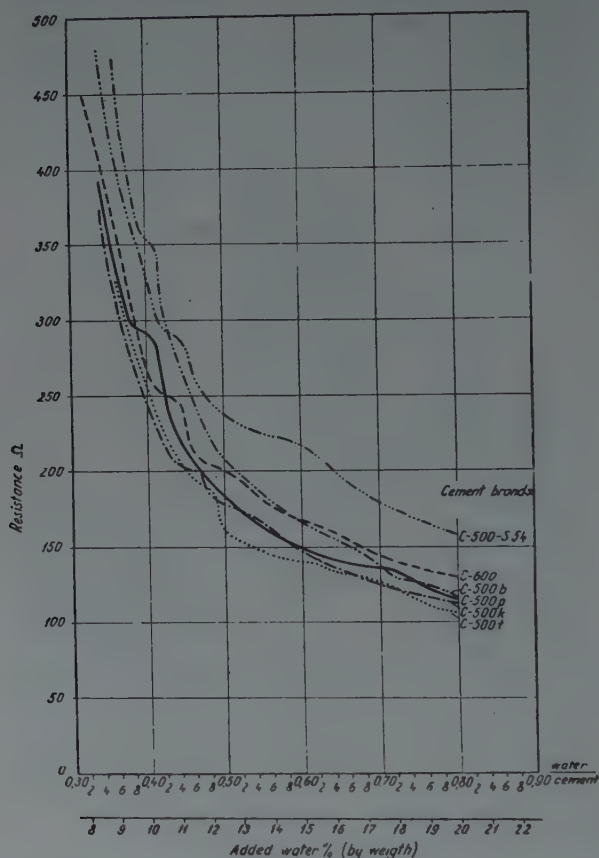


Fig. 5. Resistance of cement mortars against water-cement ratio (grain size of sand 0—1,0 mm)

wetting the surface of aggregate grains. E. g. a sample of cement (C 600) which requires 30 per cent of water by weight for flowing gives, with sand of 0—1,0 mm grain size, a cement mortar showing an inflexion point for its electric resistance at the water-cement ratio 0,46. For one kilogram of this mortar 115 grams of water were used; 75 grams were absorbed by the cement to start flowing, the remaining 40 grams served for wetting the surface of the sand grains, which amounts in this case to 5,72 square metres per kilogram. As the

750 grams of sand in the mortar had a surface of 4,30 sq. metres, the water formed a film 9,3 microns thick on the surface of sand grains provided that the thickness of the coat was uniform. Calculating the volume of the cement paste cement + water added gives a paste layer of 36,7 microns coating the grains.

4. The electric resistance of fresh wet concrete

On measuring the electric resistance of freshly mixed concrete as a function of water-cement ratio, diagrams of the same type as in the case of cement

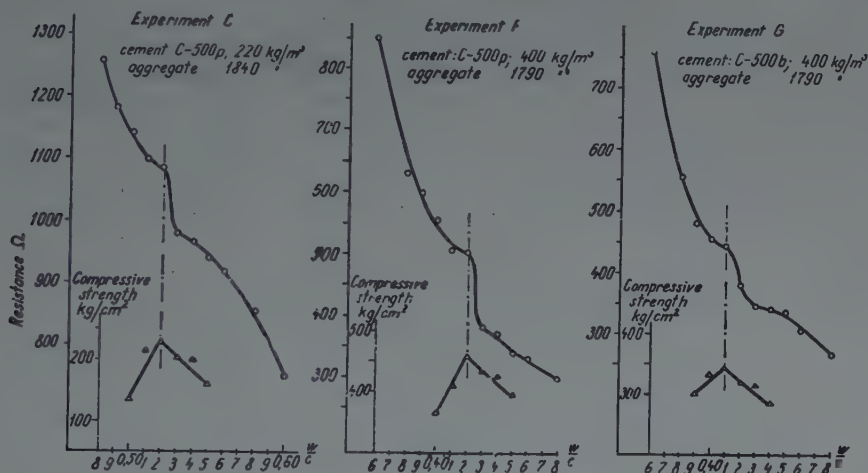


Fig. 6. Electric resistance and compressive strength of different concretes (after 28 days)

mortars may be plotted. In each case, a marked inflexion at a certain value of water-cement ratio is present, this value varying with the quality and quantity of cement and aggregate applied. Several diagrams of this type are shown in Fig. 6 (upper curves).

We measured the pore volume of concrete loosely filled in the resistance box and compared it with the resistance curve of cement paste and with the resistance curve plotted against water-cement ratio of the same concrete (Fig. 7). The curve of resistance of the cement used is shifted to the right by a value of 0,09 on the water-cement ratio scale relatively to the resistance curve of the concrete. Thus, point C referring to the flow point of the cement paste coincides with the inflexion point of the resistance curve of concrete and the characteristic deflections of the resistance curve of the paste are reflected in that of concrete.

The close connection of resistance and pore volume is here again obvious. Calculation of the thickness of water film on the surface of aggregate grains

in the above described manner yields a value between 9 and 18 microns. On the other hand, we can calculate the thickness of the water film in the cement grains on the knowledge of the specific surface of cement being of the order of 160 sq. metres per kilogram. At the flow point (29—32 per cent of added water) the surface film is about 2 microns thick. It seems that larger grains need a thicker water film for reaching the inflexion point.

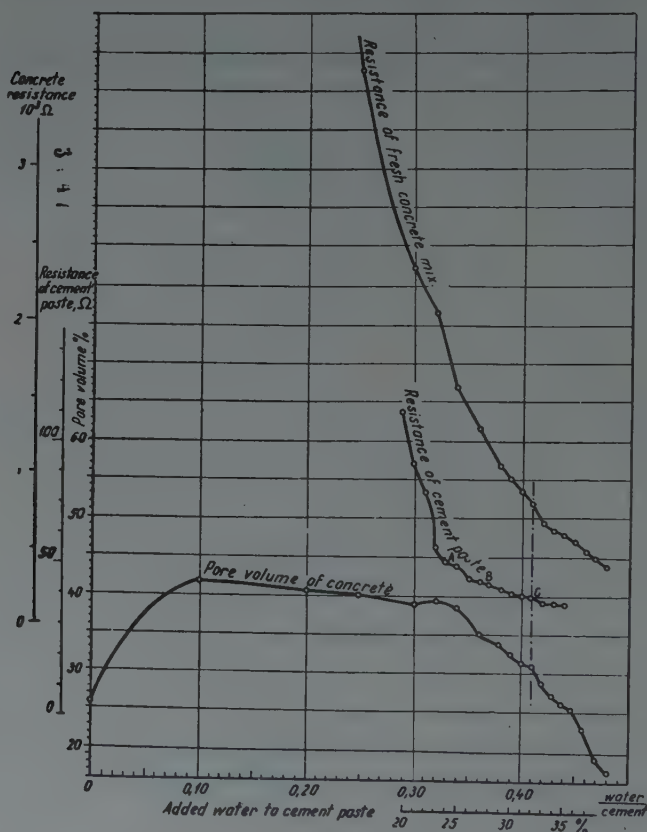


Fig. 7. Resistance and pore volume of concrete, as compared with the resistance of cement paste

We conclude from what has been described above that the inflexion point in the resistance curve plotted against water-cement ratio occurs when the water added is enough to form a film of about 10—15 microns on the grain surface of the aggregate and of 2 microns on the cement grains.

Thus, the water necessary for reaching the inflexion point may be calculated with the following formula :

$$W = c \cdot e + a \cdot f \cdot 0,01,$$

where W denotes the necessary water in litre per cubic metres, c the amount of cement (kilograms per cubic metres), e the proportion of water necessary for reaching the flow state of the cement paste (0,29—0,32), a the weight of aggregate in kilograms per cubic metres and f the specific surface of the aggregate in sq. metres per kilogram.

5. Compressive strength and electric resistance of concrete

Mixing different batches of concrete with gradually increasing amounts of water the electrical resistance of the ready-mixed concrete as a function of the water-cement ratio were determined and cubes with edges of 7 cm prepared from each concrete with 5 to 8 different water-cement ratio values taken before and after the inflexion point. The compressive strength of these cubes was determined after 28 days and with results represented in Fig. 6 (lower curves). *We obtained in each case the maximum strength with a water-cement ratio corresponding to the inflexion point of the resistance curve ($\pm 0,01$).* The value of water-cement ratio at the inflexion point is therefore equal to the optimal water-cement ratio.

6. Explanation of the optimal water-cement ratio

A good concrete has great compressive strength and little pore volume. Since the hardening of cement requires 15—18 per cent of water which is bound chemically during the process of setting and afterwards, this amount of water might appear to be the most favourable for the concrete mix. A concrete of similar composition could, however, not be worked in the forms and therefore a higher water-cement ratio must be adopted, at least 0,30—0,32. We obtain the best strength values, if

1. the paste coats fully the surface of aggregate grains,
2. the adhesion between the hardened paste and the surface of grain is the best possible,
3. the paste fills up the pores perfectly and
4. the least possible amount of water is used for mixing, since the excess over the chemically bound water evaporates and allows fine pores to form in the concrete.

The optimal water-cement ratio is the value at which conditions 3 and 4 are just satisfied, whilst 3 includes 1 too.

In the resistance curve drawn against water-cement ratio an inflexion occurs just at the point where condition 1 is fulfilled and where the grains of the aggregate become in a sense afloat; they can move so as to allow to be just worked in rationally.

It can be seen from what has been expanded before that the optimal water-cement ratio is as well a function of the manner of working the concrete.

If the concrete is vibrated, the larger forces applied can move the grains also with stiffer cement paste inserted between them; in vibrated cements therefore the optimal water-cement ratio is smaller, which is of course favourable. Preliminary experiments conducted in this direction confirmed our view. Another aspect is offered by thixotropy and the bearing of this on the phenomenon.

7. Conclusion

Since cement is the most valuable constituent of concrete, even a slight cutting down of the amount of cement used to obtain a certain strength means a most appreciable economy, the yearly production of the world exceeding 100 million tons. By applying the optimal water-cement ratio corresponding to the conditions of working a considerable tonnage of cement may be spared.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ВОДОЦЕМЕНТНОГО ОТНОШЕНИЯ БЕТОНА ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

И. НАРАЙ-САБО и Г. СУК

Резюме

Настоящая работа исходит из определения электрического сопротивления, влажности и пустотности влажного песка. Сопротивление сухого песка практически является бесконечно большим; при добавке к песку воды очень быстро снижается его сопротивление примерно по экспоненциальной кривой. Эта кривая при определенном содержании влаги показывает перелом (точку перегиба). Перелом возникает там, где и кривая пустотности показывает резкое падение. По мере уменьшения крупности песка, т. е. увеличения его удельной поверхности, повышается влажность, при которой появляется точка перегиба. Сопротивление цемента также является исключительно высоким в сухом состоянии, а быстро снижается при добавке к нему воды; потом в точке «А» сопротивление цемента становится почти постоянным; одновременно начинается комкование цемента. При дополнительной добавке к цементу воды он постепенно становится пластичным (точка «Б»), а затем в точке «Б» начинается течение теста. Кривая сопротивления также показывает перелом в той же точке. Все эти соображения могут быть распространены на рыхлые осадочные породы. Кривая сопротивления цементных растворов схожа с кривой сопротивления песка с той разницей, что первая показывает более ясно выраженный перелом. Таким же образом падает кривая свежего бетона в зависимости от влажности (в технике бетона, как известно, применяется частное весовых значений воды (В) и цемента (Ц), содержащихся в бетоне так называемое водоцементное отношение (В/Ц); к любой сухой смеси песка-щебня-цемента относится определенное значение оптимального водоцементного отношения, при соблюдении которого получается бетон максимальной прочности).

Приготовленные нами кубики в размере $7 \times 7 \times 7$ см, соответствующих 5-и—8-и точкам до и после перегиба кривой сопротивления, в возрасте 28 суток подвергали разрушению. Максимальное значение предела прочности на сжатие соответствовало всегда тому водоцементному отношению (с отклонением $\pm 0,01$), где кривая сопротивления перегибалась. Многочисленные исследования, проведенные с разными бетонами и с заполнителями разного гранулометрического состава, давали аналогичные результаты. Это явление объясняется путем подробного анализа процесса увлажнения (см. рис. 3). Вначале вода увлажняет частицы только в отдельных участках, потом покрывает их сплошной пленкой. Эта пленка до известного времени утолщается, а сопротивление падает. Когда начинается заполнение пустот, основное сечение пленки резко уменьшается, и наступает инфлексия. В этот момент толщина пленки достаточна (около 15μ) для того, чтобы влажные частицы перемещались относительно друг друга.

DAS VERBINDUNGSPOTENTIAL UND SEINE BEZIEHUNGEN ZUM SCHMELZPUNKT UND ZUR HÄRTE*

Von
E. SZÁDECZKY-KARDOSS
I. EÖTVÖS UNIVERSITÄT, BUDAPEST

1. Einleitung

Eine der Hauptfragen der Geochemie — ähnlicherweise oder noch mehr als der Chemie — ist jene nach dem Faktor, der die Richtung der (geo)chemischen Prozesse bestimmt. Praktisch bedeutet dies die Frage nach der Kristallisationsfolge von Gesteins- und Erzbildungen.

Auf die Frage, welche Arten von Reaktionen unter gegebenen Verhältnissen freiwillig ablaufen, ergibt sich bekanntlich thermodynamisch folgende Antwort: die Reaktionen sind durch die Reaktionsarbeit, d. h. durch die Änderung der freien Energie bei konstantem Volum bzw. der freien Enthalpie (des GIBBSschen thermodynamischen Potentials) bei konstantem Druck bedingt, u. zw. derart, dass sie in der Richtung der Abnahme der freien Energie bzw. der freien Enthalpie ablaufen. Die freie Energie ist ebenso wie die freie Enthalpie — diese beiden Werte sind bei festen Stoffe bekanntlich praktisch gleich — jedoch nur selten und auch dann meist nur in umständlicher Weise zu berechnen. Dementsprechend hat die erwähnte thermodynamische Aussage geochemisch meist nur eine theoretische Bedeutung.

Die Geochemie darf aber eine fertige Lösung ihrer Grundprobleme zur Zeit auch nicht einfach von den physikalisch-chemischen bzw. atomphysikalischen Wissenschaften erwarten, da sie sich in ihrem Arbeitskreis grundlegend von jenen unterscheidet. Die physikalischen Wissenschaften trachten nämlich die bei den chemischen Erscheinungen wirkenden Kräfte vollständig, mit grösster Genauigkeit zu erfassen, weshalb sie sich in der Regel mit der Ableitung der Eigenschaften der Elemente und der einfachsten Verbindungen (Alkalihalogenide) begnügen müssen.

* Teilweise vorgetragen in der Sitzung vom 17. VI. 1954 der Festtagung der Ung. Akad. d. Wiss. in Budapest, und auf der Sitzung vom 21. VI. 1954 der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft in Wien. Für die wertvollen Bemerkungen und Ratschläge von Dr. T. GEDEON, Budapest, Prof. Dr. H. HABERLANDT, Wien, Prof. Dr. H. LEITMEIER, Wien, Prof. Dr. F. MACHAT-SCHKI, Wien, Prof. Dr. E. NEMETZ, Veszprém, Dr. A. PREISINGER, Wien, Korr. Mitg. d. Akad., Prof. Dr. Z. SZABÓ, Szeged, Prof. Dr. K. SZTRÓKAY, Budapest, Dr. L. TOKODY, Budapest, Dr. M. FÖLDVÁRI-VOGL, Budapest, Prof. Dr. J. ZEMAN, Göttingen, möchte ich auch hier meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Dagegen bilden die mineralischen Phasen der Erdkruste überwiegend Feldspäte und andere Silikate — die eine viel verwickeltere Zusammensetzung aufweisen — den Hauptgegenstand der Geochemie. Von einer vollständig genauen theoretischen Ableitung ihrer Eigenschaften kann einstweilen keine Rede sein. Eine solche Ableitung hätte aber vom Gesichtspunkte der Geochemie zumeist auch keine besondere Bedeutung. Hier besteht die Hauptaufgabe darin, die Zusammenhänge zwischen den Mineralien unter wechselnden Konzentrations-, Druck- und Temperaturverhältnissen, ihre Paragenesen und Sukzessionen abzuleiten und dadurch im voraus auf die jeweiligen konkreten Forschungsfälle zu folgern.

Dementsprechend muss die Geochemie oft von allgemeineren und annähernden Behauptungen ausgehen und allmählich auf eine zunehmende Exaktheit hintendieren, während die rein physikalisch-chemischen Wissenschaften etwa umgekehrt von einfachen, aber mit grösster Exaktheit untersuchten Fällen allmählich auf eine Verallgemeinerung hinschreiten können.

Es fehlt demnach nicht an geochemischen Versuchen zur praktischen Lösung der verwickelten Fragen nach der Kristallisationsfolge. Die sogenannten E-Werte der Migrationsenergie von WICKMAN [3], die Energieindexe von GRUNER [4] und insbesondere die Begründung und die bisher weitestreichenden Ergebnisse der die geoenergetische Richtung darstellenden EK-Werte von FERSMAN [1, 2] sind die wichtigsten Schritte in dieser Richtung. Ihre Gültigkeit ist aber beschränkt und höchstens für Oxyverbindungen von ionarem Charakter gültig. Dasselbe gilt auch für die Ableitungen von HUGGINS, SUN und KELLER [23, 24], die zur Lösung geoenergetischer Fragen molale freie Bildungsenergien berechnen.

Im folgenden wird eine Ableitung gegeben, welche die unmittelbare Feststellung der Richtung der geochemischen Prozesse bzw. die Berechnung der Kristallisationsfolge nicht nur im Falle von ionaren, sondern auch von kovalenten und metallischen Verbindungen ermöglicht. Die bezüglichen Werte — die Verbindungspotentiale — sind dadurch zum Ersetzen der bisher unbekannten Zahlenwerte der freien Energie geeignet. Diese Ableitung ging von der Auffassung aus, dass die Richtung der ionaren geochemischen Prozesse durch die Energie der sich unmittelbar verbindenden einfachen und komplexen Ionen bestimmt wird. Diesen Energien proportionale Werte liessen sich bei den heteropolaren Verbindungen aus den Ionenpotentialen der sich unmittelbar verbindenden Ionen ableiten [5]. Sie sind nämlich direkt proportional der Zahl der sich bindenden Elektronen, also bei Ionenverbindungen den «Wertigkeiten» und umgekehrt proportional den Abständen dieser Elektronen von dem Atom- bzw. Ionenschwerpunkt, also etwa den Atom- bzw. Ionenradien (r). Diese beiden Werten wurden der Bequemlichkeit halber als Quotienten zusammengefasst, die den CARTLEDGESchen «Ionenpotentialwerten» entsprechen. Die so erhaltenen «Verbindungspotentiale» geben unmittelbar die Reihe der Kristal

lisation bzw. die Richtung der geochemischen Prozesse an und stellen Masszahlen der freien Energie bzw. bei konstantem Druck der freien Enthalpie dar.

Das Verbindungspotential weicht somit von den sog. Bildungswärmen bzw. Bindungsenergien fester Stoffe auch darin ab, dass es sich nicht auf die Bildung aus neutralen Atomen bzw. Molekeln, sondern dem natürlichen Bildungsprozess entsprechend auf die Bildung aus den sich unmittelbar verbindenden Ionenarten bezieht.

Sie weicht auch von der Bildungsenergie aus freien gasförmigen Ionen bei dem absoluten Nullpunkt, also von der Gitterenergie ab, welche zur Ableitung der Kristallisationsfolge durch FERSMAN angewendet wurde.

Bei Berücksichtigung der AVOGADROSCHEN Zahl können aus den Verbindungspotentialen auch die «unmittelbaren Bildungsenergien», d. h. die der Bildung aus der sich unmittelbar verbindenden Ionen entsprechenden «unmittelbaren Bildungswärmen» berechnet werden, dies ist jedoch bei der gegebenen Fragestellung zur Zeit überflüssig. Zur Feststellung der Kristallisationsfolge der Mineralien bzw. Gesteine — also zur Berechnung der Richtung der geochemischen Prozesse — ist nämlich auch das einfache Verbindungspotential vollständig genügend.

Infolge des Umstandes, dass in Analogie zu den Ionenpotentialen auch die relative Bindungsenergie der einzelnen Atome der kovalenten und metallischen Verbindungen — d. h. die Atompotentiale — berechnet werden können, wurde der Begriff der Verbindungspotentiale auch auf die kovalenten und metallischen Verbindungen, also auf den Grossteil der Mineralien und somit fast auf sämtliche Gemengteile der Erdkruste ausgedehnt.

Das Verbindungspotential bietet an Stelle der bisher praktisch aus thermodynamischen bzw. kalorimetrischen Daten umständlich abgeleiteten und dementsprechend weniger empfindlichen Ausgangswerte der Geoenergetik eine ausschliesslich auf atomaren Konstanten aufgebaute, empfindliche und leicht berechenbare Grundlage. Es ist auch ziemlich unabhängig von Veränderungen der Temperatur und der Aggregatzustände.

2. Begriff des Ionenpotentials; sein Zusammenhang mit den Elektronegativitäten, EK-Werten usw.

Den Begriff des Ionenpotentials — d. h. den Quotienten der Ladungszahl (Valenz) und des Ionenradius: $\frac{v}{r}$ leitete CARTLEDGE [6] aus dem die Energie des binären Ionengitters hauptsächlich bestimmenden Wert der COULOMBSCHEN Anziehung $\left(\frac{Z^2 e^2}{r_k + r_a} \right)$ ab, wo e die elektrische Ladung, Z die Ionenwertigkeit und r den Kationen- und Anionenradius bedeuten. Der unmittelbare Zusammen-

hang der Ionenpotentiale mit den BORN'schen Gitterenergiwerten (Φ) binärer Ionenverbindungen

$$\Phi = N \frac{e^2}{a} A$$

ist daher augenfällig. (N die AVOGADRO'sche Zahl, a der Abstand der Atommittelpunkte und A ein vom Gittertyp abhängender Zahlenfaktor).

CARTLEDGE erkannte schon, dass das Ionenpotential in einem gewissen Zusammenhang mit der Hydratationswärme, dem Schmelzpunkt und der Härte steht. Diese Zusammenhänge erhielten später bekanntlich etwa folgende Form: bei identischem Gitter wächst die Härte (Schmelzpunkt usw.) meistens mit dem zunehmenden Ionenpotential an.

GOLDSCHMIDT [7] bezweifelte wohl die reale Bedeutung des Ionenpotentials, leitete aber immerhin daraus neue, wichtige geochemische Zusammenhänge ab, z. B. die Grundlage des Systems der Sedimentgesteine.

Nach MASON [8] stellt das Ionenpotential etwa eine Masszahl der auf die Ionenoberfläche fallenden Ladung dar. Eine solche Deutung ist jedoch — wie darauf Z. SZABÓ hinwies — nicht ganz einwandfrei, da die Ladung je Ionenoberflächeneinheit nicht den Radien sondern deren Quadraten umgekehrt proportional wäre.

Es erhebt sich die Frage, ob es nicht richtiger wäre, bei Bestimmung der freien Energie tatsächlich von den auf die Oberflächeneinheit der Ionen fallenden Ladungszahlen, also von $\frac{v}{r^2}$ -Werten, statt von den Ionenpotentialwerten

$\frac{v}{r}$ ausgehen. Es stellte sich jedoch heraus, dass die fragliche Energie hauptsächlich von der Zahl der Bindungselektronen (meist etwa v) und von deren Abständen* von den Atomkernen (etwa r) abhängig ist, und zwar so, dass sie mit der ersten gerade und mit der zweiten umgekehrt proportional ist. Dieser Sachverhalt erklärt den Umstand, warum das an und für sich keine physikalische Bedeutung ausdrückende Ionenpotential sozusagen als Grundlage bei der Berechnung der freien Energie dienen kann.

Bis zu den neuesten Zeiten wurden Ionenpotentiale praktisch nur bei Kationen angewandt. — Es schien nun begründet [5], das Rechnen mit den Ionenpotentialen auch auf Anionen, sogar auf komplexe Anionen auszuweiten (Tab. I).

Über die Werte der Anionenpotentiale stellte es sich heraus, dass ihnen in den geochemischen Prozessen eine ebenso wichtige Rolle zukommt wie den Kationenpotentialen. Das System der Sedimentgesteine kann z. B. auch auf dieser Grundlage in ähnlicher Weise abgeleitet werden, wie es GOLDSCHMIDT

* also nicht von Oberflächen

auf Grund der Kationenpotentiale nachwies, es wird sogar durch die Anionenpotentiale in gewisser Hinsicht genauer (Abb. 1).

Es können ferner klare Zusammenhänge zwischen den thermodynamisch aus kalorimetrischen Daten abgeleiteten FERSMANSchen Energiekoeffizienten bzw. den PAULINGSchen Elektronegativitäten einerseits und den ausschliesslich aus atomaren Daten abgeleiteten Ionenpotentialen anderseits festgestellt werden.

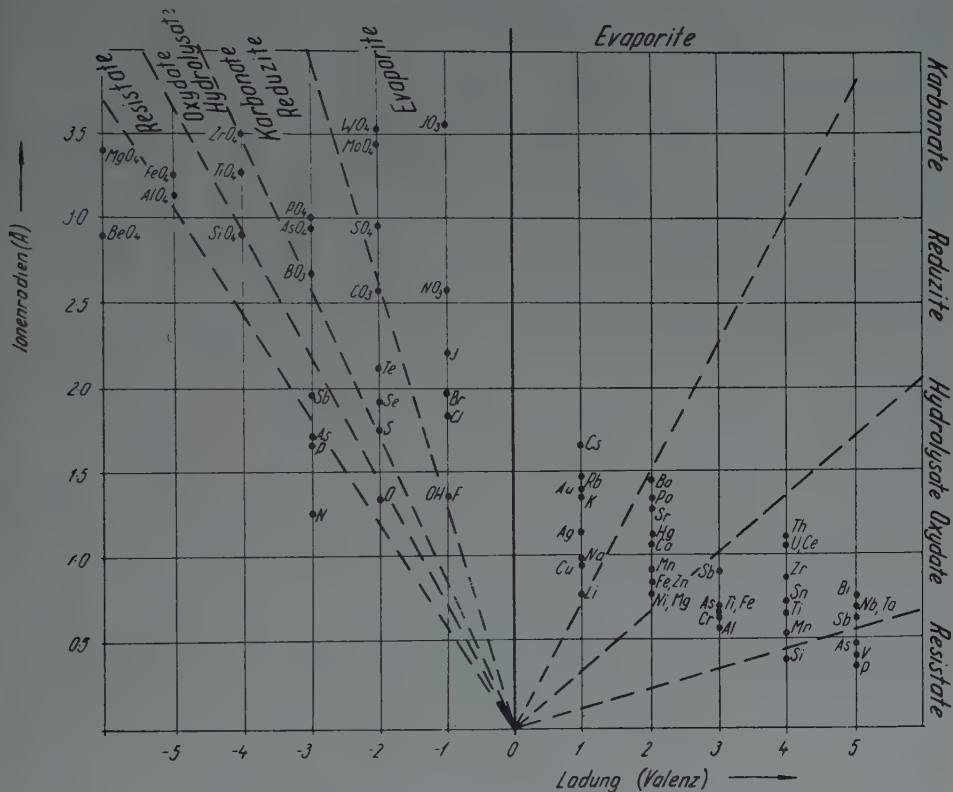


Abb. 1. Erweiterung des Goldschmidt'schen Sedimentensystems auf Grund der Anionenpotentialwerte

Von den FERSMANSchen Energiekoeffizienten kann man auf Grund von Abb. 2 feststellen, dass sie im Wesen den Ionenpotentialen parallele Werte darstellen. Zwischen den Logarithmen der EK-Werte und des Ionenpotentials besteht nach Abb. 2 ein annähernd linearer Zusammenhang, jedoch derart, dass innerhalb einer jeden Valenzgruppe eine Kurve zweiten Grades das Verhältnis EK : Ionenpotential ausdrückt. Dies geht übrigens auch aus einem FERSMANSchen Ausdruck der EK-Werte hervor :

$$EK = k \frac{v^2}{2r}$$

wo k meist einen Koeffizienten von der Grösse ~ 1 bedeutet.

Der Hauptunterschied zwischen der FERSMANSchen und unserer Auffassung besteht darin, dass nach unserer Auffassung die Gitterenergie — die bekanntlich die Bildungsenergie aus freien, gasförmigen Ionen von unendlicher Entfernung darstellt — mit der Kristallisationsfolge und mit der freien Energie eigentlich nichts zu tun hat. Ferner ging FERSMAN bei Bestimmung seiner EK-Werte hauptsächlich von den kalorimetrisch bestimmten Gitterenergiwerten aus, während wir ausschliesslich auf atomare Werte bauen. Als FERSMAN das wichtige Problem der theoretischen Lösung der Kristallisationsfolge aufwarf, konnte er hierfür keine anderen Ausgangswerte als die Gitterenergie finden. Er bemerkte jedoch schon, dass seine aus den kalorimetrischen Gitterenergiwerten abgeleiteten EK-Werte in einem engen Zusammenhang mit den CARTLEDGESchen Ionenpotentialwerten stehen. Dabei beharrte er jedoch bei der Annahme, dass die Kristallisationsfolge aus den Gitterenergien abzuleiten wäre. Als dies besonders im Falle von Verbindungen mit komplexen Ionen* zu unmöglichen Ergebnissen führte, suchte er den Ausweg in der Aufstellung von besonderen «Gitterenergiwerten», wobei die komplexen Ionen als Einheit betrachtet wurden. Selbst ihm war es aber klar, dass der «schwache Punkt» seiner Theorie, «der rein empirische Charakter der (EK) Werte ist» [1, S. 566], d. h. die empirische, nicht aber theoretisch richtige Lösung des Problems.

Bezüglich der litho- und pegmatophilen Elemente — also bezüglich derjenigen Elemente, welche in der WERNERSchen Form des periodischen Systems links von der Eisengruppe stehen — ist auch ein Zusammenhang zwischen der Elektronegativität und dem Ionenpotential nachweisbar (Abb. 3). Auf diese Weise können die schwer berechenbaren und nur von 0,7 bis 4,0 variierenden Elektronegativitätswerte leicht aus den empfindlichen, bis zu einer Genauigkeit von einem Hundertstel berechenbaren Ionenpotentialwerten ermittelt werden. Auf Grund dieses Zusammenhanges darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die von HAISSINSKY [9] angegebenen Elektronegativitätswerte von La, Ta und in geringerem Masse auch von Hf etwas zu niedrig sind. Der richtige Wert von La sollte etwa bei 1,0–1,1, der von Hf bei 1,4–1,5 und der von Ta etwa bei 1,6 liegen.

Bei den chalko- und sedimentophilen Elementen (also rechts von der Eisengruppe) wächst dagegen die Elektronegativität viel schneller als ihre Ionenpotentiale.

Dieser für einen Teil der Elemente gültige Zusammenhang erklärt auch die Tatsache, warum sich die aus den Elektronegativitäten berechneten Energieindexwerte, [4], die nur die Kationen der Silikate, also nur die litho- und pegmatophilen Elemente, nicht aber auch die Anionen berücksichtigen, bei den wichtigeren liquidmagmatischen Silikaten gewissermassen auch parallel zur Kristalli-

* Als «komplexe Ionen» werden in der Geochemie bekanntlich nicht nur Ionen mit dativen- bzw. Koordinationsbindungen (WERNERSchen Nebenvalenzen) bezeichnet, sondern seit FERSMAN auch gewöhnliche zusammengesetzte (Oxy-)Anionen, z. B. $(\text{CO}_3)^{2-}$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

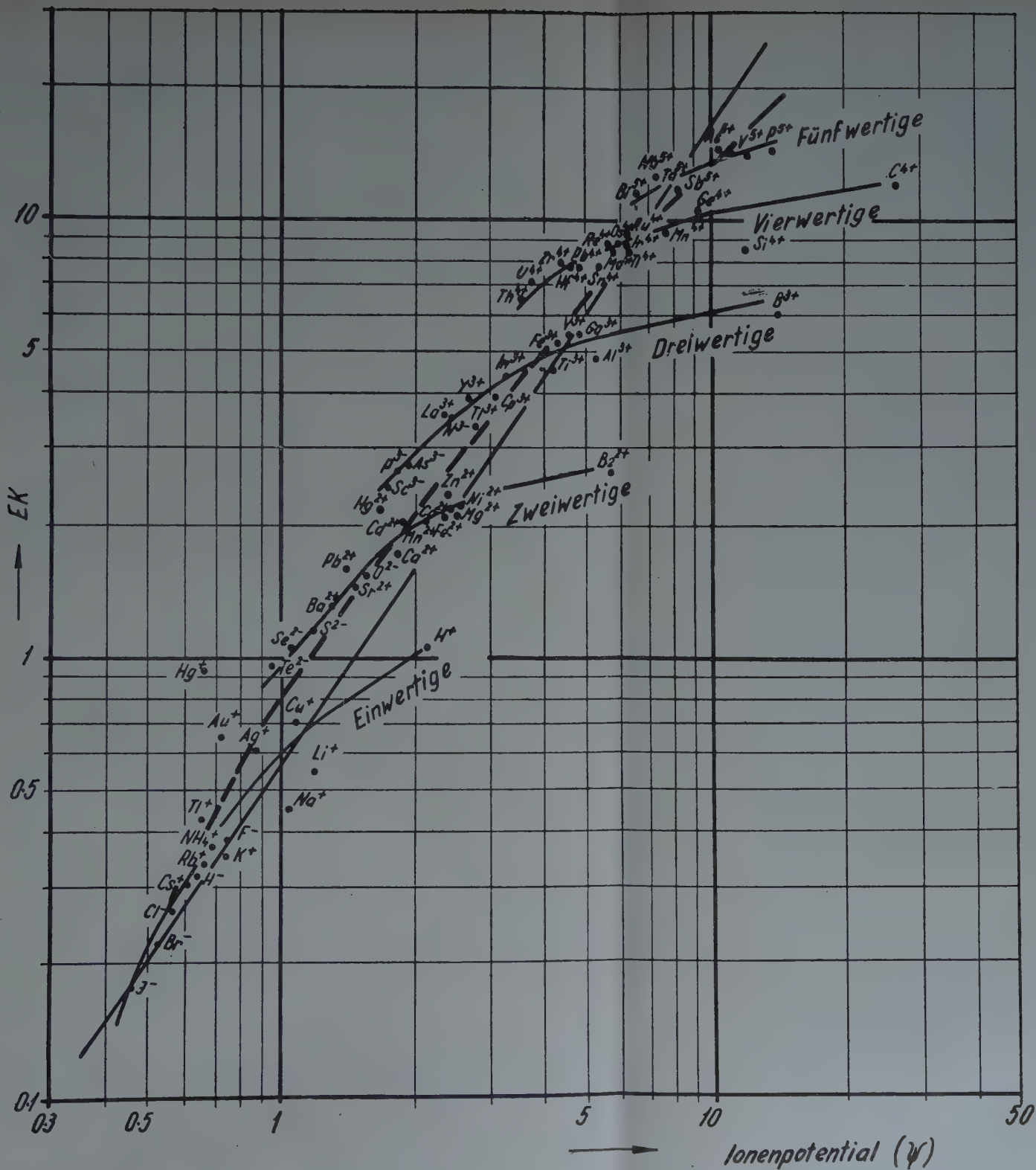


Abb. 2. Zusammenhang zwischen den Ionenpotentialen und den EK-Werten

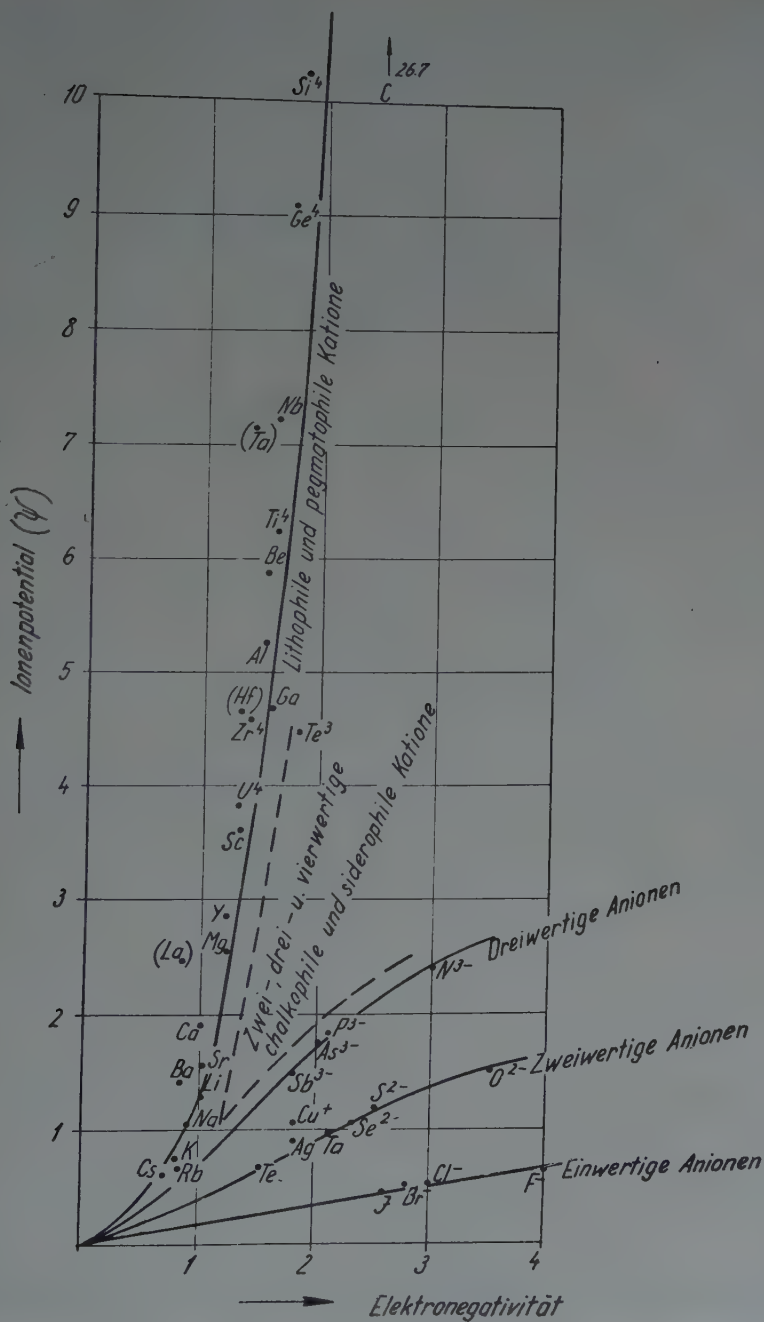


Abb. 3. Zusammenhang zwischen den Ionenpotentialen und den Elektronegativitäten

sations-folge verändern. Als Mass der freien Energie und somit als richtiger Zeiger der Kristallisationsfolge können jedoch die Energieindexwerte offenbar nicht dienen. Wenn nämlich die Kristallisation etwa in der Reihenfolge der abnehmenden Differenzen der Elektronegativitätswerte der Kationen und Anionen der Verbindungen stattfinden würde, wie vielleicht auf Grund der Energieindizes angenommen werden konnte, so müssten zunächst die Verbindungen der Elemente mit den grössten und kleinsten Elektronegativitäten, also CsF, RbF, KF, NaF usw. kristallisieren. Nach diesen reinsten Ionenverbindungen sollten sich erst die stets weniger heteropolaren und immer stärker kovalenten Verbindungen, endlich als letzte die reinen Elemente ausscheiden. Dies ist aber offenbar nicht der Fall, so dass man eine solche Annahme unmittelbar ablehnen darf.

Es besteht zwischen Ionenpotential und Elektronegativität derselbe Unterschied wie zwischen freier Energie und Bildungswärme von (festen) Verbindungen. Das Ionenpotential bezieht sich auf die freien Ionen, aus denen die Verbindungen unmittelbar entstehen; ähnlicherweise bezieht sich auch die freie Energie auf unmittelbare Entstehungsprozesse. Die Elektronegativität und die Bildungswärme sind dagegen Werte der Bildungsprozesse von Ionen und von Molekeln (Verbindungen), entstanden aus *neutralen* Molekeln bzw. Atomen.

Die Elektronegativitäten stehen mit den (Redox-)Normalpotentialwerten der Elemente im Zusammenhange. Aus Abb. 4 ist ersichtlich, dass hierbei besondere Zusammenhänge für Kationen einerseits und für Anionen andererseits zu unterscheiden sind. Dieser Zusammenhang zwischen Elektronegativität und (Redox-)Normalpotentialwert ist auch theoretisch offenkundig: die Elektronegativität stellt im Sinne der PAULINGSchen Definition [13] den numerischen Wert der Elektronenanziehung von neutralen Atomen dar. Sie ist daher theoretisch etwa parallel zu jener elektromotorischen Kraft, die zur Überführung der Elemente aus dem neutralen Zustand in den (einwertigen) Kationen- bzw. Anionen Zustand nötig ist, d. h. mit dem Normalpotentialwert der Elemente bzw. im Falle gleicher Konzentration der oxydierten und reduzierten Form mit deren (Redox-)Normalpotentialwert. Die Hauptkomponente beider Werte bildet das Ionisationspotential. Verschieden sind dagegen die Teilkomponente Hydrationswärme und Sublimationswärme einerseits und Elektronenaffinität andererseits. Diese Teilkomponente gleichen sich einander etwa aus, wie dies anderswo besprochen wird. Dies bedingt die Parallelität beider Werte nach Abb. 4. Daher können die unbekannten Glieder der beiden Wertreihen auseinander berechnet und insbesondere die nur theoretisch, mittelbar und weniger genau ableitbaren Elektronegativitäten auf Grund der unmittelbar und genau messbaren (Redox-)Normalpotentialwerte exakter bestimmt werden.

Ein interessanter neuer Zusammenhang lässt sich ferner auch zwischen dem Ionenpotential und dem Unterschied zwischen den im Raumgitter und

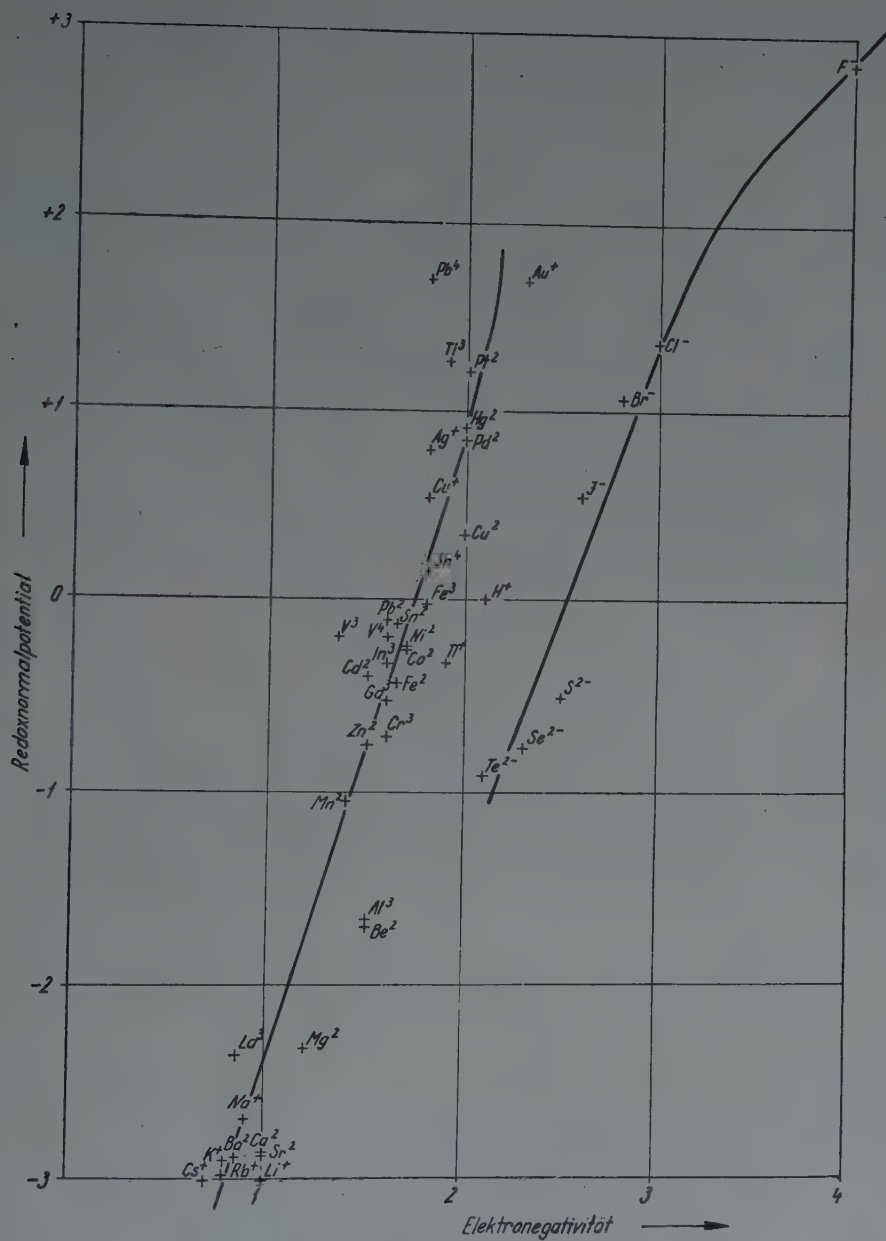


Abb. 4. Zusammenhang zwischen den Elektronegativitäten und den Redoxnormalpotentialen

im Wasser gemessenen (also hydratisierten) Radien der Ionen feststellen. Auch dieser Unterschied wächst mit dem Ionenpotential gemäss Abb. 5. Auf Grund des Ionenpotentials lassen sich also auch bisher unbekannte «hydratisierte Ionenradien» mit verhältnissmässig grosser Genauigkeit bestimmen.

3. Das Atompotential

Auf Grund der Kationen- und Anionenpotentials wurden die für Ionenverbindungen kennzeichnenden Potentialwerte — die Verbindungspotentiale —

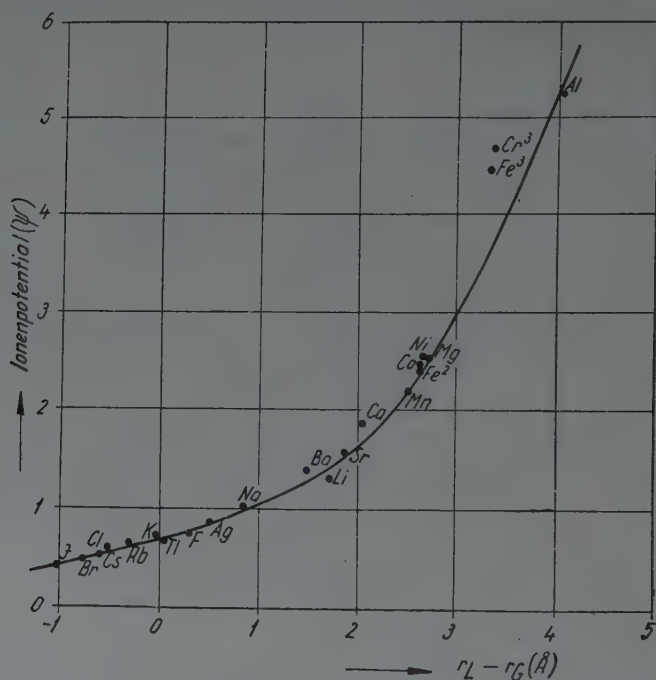


Abb. 5. Zusammenhang zwischen den Ionenpotentialen und den Differenzen der Ionenradien im Gitter und in wässriger Lösung

entwickelt [5]. Diese erwiesen sich zur Ableitung der magmatischen und der chemisch-sedimentären Kristallisation, sowie der metamorphen Umkristallisation als unmittelbar geeignet. Es tauchte die Frage auf, ob es nicht möglich wäre, auch für kovalente und metallische Verbindungen analoge Verbindungspotentiale abzuleiten. Dadurch würde sich nämlich für sämtliche Mineralien, insbesondere auch für die praktisch wichtigsten Erzbildungen eine einheitliche theoretische Berechnungsgrundlage ergeben.

Die Frage ist dabei eigentlich die, ob sich die unmittelbare Bindungsenergie beim Eintritt einer gewissen Atomart in die kovalenten oder metallischen Verbindungen um einen sozusagen ständigen, die Atomart kennzeichnenden

Wert verändert oder nicht. Da diese Frage auf Grund der Untersuchungen von FERSMAN und GRUNER innerhalb gewisser Grenzen mit grosser Wahrscheinlichkeit mit ja beantwortet werden konnte, ergab sich die Aufgabe zu versuchen, auch Atompotentialwerte in Analogie zu den Ionenpotentialen auszuarbeiten.

Diesbezüglich sei als erste Annäherung angenommen, dass die Bindungsenergie auch bei metallischen Bindungen im grossen und ganzen mit den Zahl der sich je Atom abtrennenden Elektronen zu-, mit den Atomabständen, also im vorliegenden Falle mit den metallischen Atomradien hingegen abnimmt. Diese Annahme beruht in erster Linie auf der Tatsache, dass die heteropolaren Ionenverbindungen allmählich in die kovalenten bzw. metallischen übergehen. Die für die Ionenverbindungen gültige Grundlage muss daher gewissermassen auch für die kovalenten und metallischen Bindungen brauchbar sein.

Die Zahl der in der metallischen Bindung freiwerdenden Elektronen steht bekanntlich etwa der Valenzelektronenzahl bzw. der Zahl der häufigsten Valenz nahe. Auf diese Weise wird die Bindungsenergie der Elemente in den metallischen Bindungen (ψ_a) annähernd durch den Quotienten der Zahl der (näher zu umschreibenden) «Valenzelektronen» (v) und des metallischen Atomradius (r_m) bestimmt:

$$\psi_a = \frac{v}{r_m}.$$

Dieser Quotient soll nun — in Analogie zum Ionenpotential — als *Atompotential* bezeichnet werden. Dieser Wert wird ebenso aus Bequemlichkeitsgründen zur Vereinfachung der Berechnungen eingeführt, und hat ebenso keine direkte physikalische Bedeutung wie die CARTLEDGESchen Ionenpotentialwerte.

In ähnlicher Weise kann man auch bei kovalenten Verbindungen verfahren, zumal angenommen werden darf, dass die Bindungsenergie auch hier in erster Linie mit der Anzahl der an der Bindung beteiligten Elektronenpaare zu-, und mit Zunahme der Atomradien abnimmt. Da diese Werte mit den entsprechenden Werten der metallischen Bindung oft annähernd übereinstimmen, können — in erster Näherung — teils dieselben Atompotentiale für die metallische und die kovalente Bindung verwendet werden.

Zur Zeit ist noch der Versuch einer Bestimmung der Zahl der in den kovalenten Bindungen beteiligten Elektronen eine ziemlich heikle Aufgabe. Diese Zahl ist mit der aus den magnetischen Momenten annähernd berechenbaren Zahl der unpaarigen Elektronen nicht identisch. Sie ist ferner auch in verschiedenen Verbindungen derselben Atomart veränderlich. Eine erste Orientierung ergibt jedoch diesbezüglich die Erfahrung, dass die Bindungselektronenzahl meist mit der Zahl derjenigen «Wertigkeit» identisch ist, die das Atom besitzen würde, wenn die Verbindung heteropolaren Charakter hätte. Dies zeigt z. B. die Tab. CLXX im Buch von SYRKIN und DYATKINA [12].

Die Zahl der Bindungselektronen kann bei den kovalenten und metallischen Verbindungen in erster Näherung auch etwa der sog. Oxydationszahl gleichgesetzt werden. Diesbezüglich gilt bekanntlich die Regel, dass in den kovalenten Verbindungen von bekannter Struktur die Oxydationszahl jedes Atoms durch die Ladung angegeben wird, die ihr zukommt, wenn jedes geteilte Elektronenpaar vollständig zur stärker elektronegativen Atomart hinzugefügt ist. Ein zu Atomen desselben Elementes gehöriges Elektronenpaar wird zwischen diesen gleichmässig verteilt (PAULING [11, S. 173]).

Da aber die Oxydationszahl der Atome von elementaren Substanzen als Null angegeben werden muss, kann bei Bestimmung der Bindungselektronen in diesem Falle nicht von den Oxydationszahlen ausgegangen werden. Hier können die häufigste Valenz nach der Wertigkeitsregel [14], ferner das erste Ionisationspotential und die Bindungselektronenzahl in den Verbindungen Hinweise geben.

Nach der Valenzregel nimmt die häufigste »Valenz« der chalkophilen Elemente in derselben Elementengruppe mit Zunahme der Hauptquantenzahl (d. h. in derselben Kolonne des periodischen Systems nach unten fortschreitend) ab, z. B. $\text{Ge}^4\text{—Sn}^{4-2}\text{—Pb}^2$; $\text{Ga}^3\text{—In}^3\text{—Tl}^1$; $\text{Zn}^2\text{—Cd}^2\text{—Hg}^1$. Dagegen nimmt bei den pegmatophilen Elementen die häufigste »Valenz« innerhalb derselben Gruppe mit Zunahme der Hauptquantenzahl zu, z. B. $\text{Cr}^3\text{—Mo}^4\text{—W}^6$; $\text{V}^3\text{—Nb}^5\text{—Ta}^5$. Bei der annähernden Bestimmung der Zahl der an der Bindung beteiligten Elektronen wurde teilweise auch von diesen Valenzregeln ausgegangen [14].

Es wurden auch die (ersten) Ionisationspotentialwerte berücksichtigt. Diese zeigen ebenfalls, dass die chalkophilen Elemente derselben Gruppe mit Zunahme der Hauptquantenzahl zumeist stets leichter, durch immer kleinere Spannungen ionisiert werden können, z. B. $\text{Cu}\rightarrow\text{Ag}$, $\text{Zn}\rightarrow\text{Cd}$, $\text{Sn}\rightarrow\text{Pb}$, $\text{P}\rightarrow\text{As}\rightarrow\text{Sb}$, $\text{S}\rightarrow\text{Se}\rightarrow\text{Te}$, wogegen die pegmatophilen Elemente mit Zunahme der Hauptquantenzahl meist immer schwerer, nur durch stets grössere Spannungen ionisiert werden, z. B. $\text{V}\rightarrow\text{Nb}\rightarrow\text{Ta}$, $\text{Cr}\rightarrow\text{Mo}\rightarrow\text{W}$, $\text{Mn}\rightarrow\text{Re}$. Die siderophilen Elemente ähneln in dieser Beziehung den pegmatophilen Elementen: $\text{Fe}\rightarrow\text{Ru}\rightarrow\text{Os}$, $\text{Co}\rightarrow(\text{Rh}\rightarrow)\text{Ir}$, $\text{Ni}\rightarrow\text{Pd}\rightarrow\text{Pt}$. Die in engerem Sinne lithophilen Elemente (Alkalien, Erdalkalien, Al, Si) sind dagegen zusammen mit der Sc- bzw. seltenen Erden-Gruppe den chalkophilen ähnlich.

Bezeichnend ist in dieser Beziehung auch die fast stetige Parallelität der Veränderungsrichtung der Ionisationspotentiale und der Schmelzpunkte innerhalb der einzelnen Elementengruppen. Dies ist aus Abb. 6 ersichtlich, die auch zeigt, dass bei den anionenbildenden Elementen in dieser Beziehung das umgekehrte Verhältnis besteht.

Drei schärfere Ausnahmen — Hg, Mg und Si — sind dabei allerdings vorhanden, wo die Schmelzpunkte stets kleiner sind, als nach den ersten Ionisationspotentialen zu erwarten wäre. Die Anomalie ist im Falle des Hg offenbar auf ihre molekelgitterartige Feinstruktur zurückzuführen. Der kleinere Schmelz-

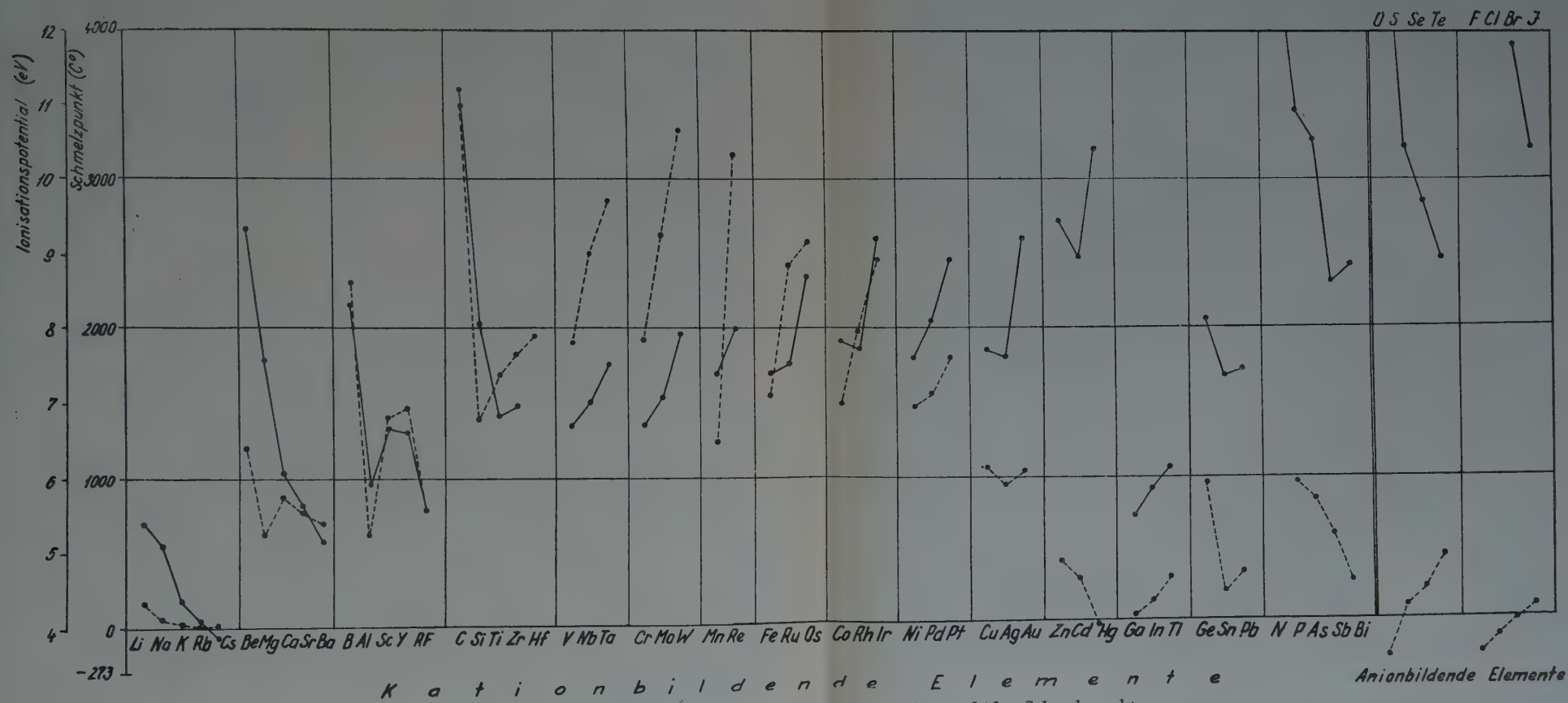


Abb. 6. Das Verhältnis der ersten Ionisationspotentiale und der Schmelzpunkte

Gestrichelte Linie: Schmelzpunkte
Ausgezogene Linie: Ionisationspotentiale

punkt des Mg und des Si steht dagegen vermutlich mit der durch B. LAKATOS [15] festgestellten d-Kontraktion* im Zusammenhang.

Bei Berücksichtigung all dieser Gesichtspunkte kann die Zahl der Bindungselektronen der Elemente in erster Näherung etwa folgendermassen angegeben werden. Die «Einwertigkeit» der Alkalien sowie die «Zweiwertigkeit» der Erdalkalien kommt in fast allen Beziehungen klar zum Ausdruck, wodurch sich auch für ihre Bindungselektronen eine ähnliche Zahl ergibt. Dadurch wird im Verhältnis Schmelzpunkt-Atompotential eine Übereinstimmung mit einer maximalen Abweichung von weniger als $\pm 0,2$ Atompotential bzw. $\pm 200^\circ$ C Schmelzpunktwert erreicht. — Ähnlicherweise erhält Bor 3, Karbonium 4 Bindungselektronen. — Für Aluminium ergibt sich dagegen nur 1 Bindungselektron im Elementarzustand bei der Temperatur des Schmelzpunktes, entsprechend seiner bei etwa 700° C dargestellten einwertigen Form und seiner schon bei STILLWELL [17] und EVANS [16] erwähnten unvollständigen Ionisation. — Ähnlicherweise müssen auch bei Silizium in Anbetracht seiner neuestens dargestellten zweiwertigen Form und der Elektronenzahl in seinen silikatischen und oxydischen Verbindungen nur zwei Bindungselektronen angenommen werden. Diese Annahme entspricht auch seinem Schmelzpunkte. Während aber in den hauptsächlichsten halbkovalenten Mineralien des Siliziums — in SiO_2 -Verbindungen und Silikaten — die im Verhältnis zur «normalen» ionaren Vierwertigkeit verringerte Zahl der Bindungselektronen erhalten bleibt, (siehe das folgende Kapitel), wird in den natürlichen auch etwa kovalenten Verbindungen des Aluminiums die vollständige Zahl (3) der Bindungselektronen wiederhergestellt. — Die Bindungselektronenzahl des Titans kann im Elementarzustand auf Grund seiner ziemlich häufigen dreiwertigen Form, ferner auf Grund seiner intermediären Stellung zwischen dem Si mit 2 und Zr mit 4 Bindungselektronen, als etwa 3 angenommen werden. Dies entspricht auch seinem Schmelzpunkte. In den auch halbkovalenten Verbindungen des Titans nimmt jedoch diese Zahl ihrer häufigsten ionaren Wertigkeit entsprechend zumeist auf 4 zu. — In der Vanadiumgruppe herrscht die Wertigkeitsregel offenbar auch im Elementarzustand bezüglich der kovalenten bzw. metallischen Bindungselektronenzahl: V 3, Nb etwa 4, Ta 5, was auch ihren ersten Ionisationspotentialen entspricht. — Auch in der Gruppe des Chroms sind die allmählich zunehmenden Bindungselektronenzahlen sowohl im Elementarzustand, als auch in den Verbindungen anzunehmen: Cr 3 (z. B. Chromit), Mo 4 (Molybdänit), W 6 (Wolframit). — Beim Mn wurde auf Grund seiner hauptsächlichsten natürlichen primären Wertigkeiten (Alabandin, Rhodochrosit, Rhodonit usw.) und der Wertigkeitsregel entsprechend auch im Elementarzustand mit einer

* Diese der Lanthanidenkontraktion ähnliche Erscheinung ist eine durch den Ausbau der d-Elektronenschale bedingte Atomkontraktion der Übergangselemente. Auf Grund dieser Annahme sind die Schmelzpunkte des Magnesiums, Aluminiums und Siliziums nur im Verhältnis zu den in der Kolonne unter ihnen folgenden Elementen zu niedrig, eigentlich sind die Schmelzpunkte des folgenden Kalziums, Scandiums und Titans infolge der d-Kontraktion zu gross.

Bindungselektronenzahl von 2 gerechnet, wogegen diese in seinen Mineralien (z. B. Pyrolusit) seiner Wertigkeit entsprechend eventuell auf 3 und 4 anwächst.

Ähnliche Betrachtungen lassen sich auch bei den meisten übrigen Elementen anstellen.

Die Atompotentiale stellen also nicht unveränderliche Werte dar. Sie hängen in den verschiedenen Verbindungen von den unterschiedlichen elektrischen Ladungs- bzw. Oxydationszahlen der Atome, ferner von der Temperatur und von den sich u. a. mit der Koordinationszahl verändernden Atomradien ab. Der letzterwähnte Faktor wurde jedoch in den Berechnungen der Tabelle

Tabelle I
Komplexe Anionpotentiale

	«Ionenradius» (Å)	Ionenpotential
(OH) ⁻	1,33	0,75
(NO ₃) ⁻	2,57	0,39
(JO ₃) ⁻	3,55	0,28
(CO ₃) ²⁻	2,57	0,78
(SO ₄) ²⁻	2,95	0,68
(CrO ₄) ²⁻	3,00	0,67
(MoO ₄) ²⁻	3,45	0,58
(WO ₄) ²⁻	3,52	0,57
(BO ₃) ³⁻	2,68	1,12
(PO ₄) ³⁻	3,00	1,00
(AsO ₄) ³⁻	2,95	1,02
(SiO ₄) ⁴⁻	2,90	1,38
(TiO ₄) ⁴⁻	3,28	1,21
(ZrO ₄) ⁴⁻	3,50	1,14
(AlO ₄) ⁵⁻	3,15	1,59

III. in den meisten Fällen noch nicht berücksichtigt, da die in der Tabelle berechneten Werte zur Zeit als erste Näherungen zu betrachten sind, bei denen die kleineren Änderungen der Atomradien als Funktion der Koordinationszahl (max. $\pm 6\%$) vernachlässigt werden können.

Da die Bindungen der komplexen Anionen auch in den teils ionaren Verbindungen meist einen eher kovalenten als ionaren Charakter haben, müssen sie sowohl in den ionaren als auch in den kovalenten Mineralien mit den gleichen Potentialen (Tab. I) in Erscheinung treten.

Hier sei kurz erwähnt, dass auch zwischen den Atompotentialen und den Ionenpotentialen zumeist ein Zusammenhang vorhanden ist. Entsprechend

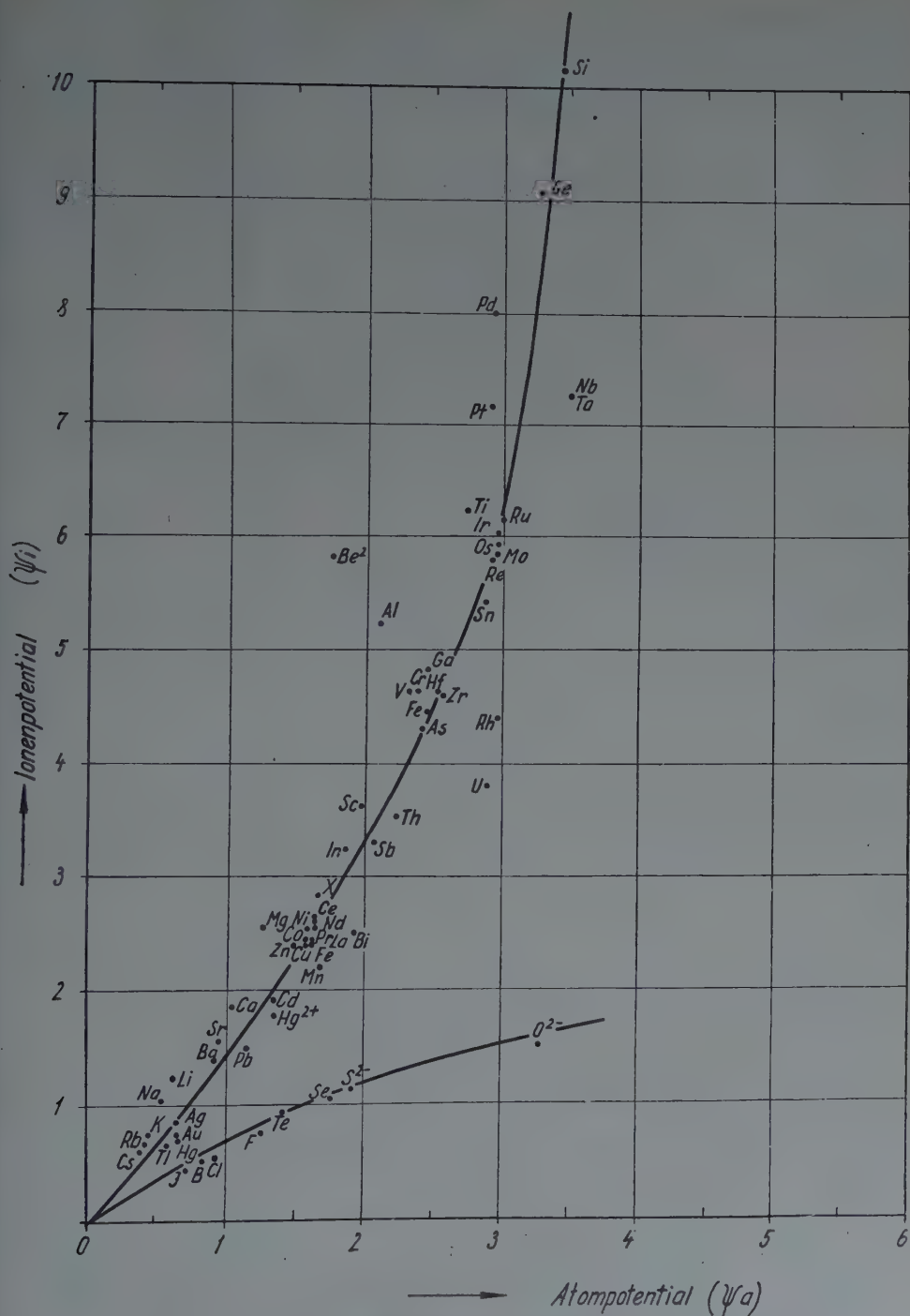


Abb. 7. Das Verhältnis der Ionenpotentialen und der Atompotentialen

der Verkleinerung der Radien bei der Kationenbildung bzw. der Vergrößerung derselben bei der Anionenbildung, sind die Ionenpotentiale der Kationen zumeist grösser als die Atompotentiale derselben Elemente; umgekehrt sind die (einfachen) Anionenpotentiale zumeist kleiner als die Atompotentiale derselben Elemente (Abb. 7).

Da die ionaren und kovalenten Anionpotentiale der komplexen Anionen einander gleich sind, sind die ionar berechneten Verbindungspotentiale der Verbindungen mit solchen Anionen, also bei sämtlichen Silikaten, Sulfaten, Karbonaten usw. stets grösser als ihr kovalentes Verbindungspotential.

4. Schmelzpunkt und Härte der Elemente

Zur Kontrolle der Richtigkeit der besprochenen Annahme hinsichtlich des Atompotentials sollen zunächst die für die «Bindungsenergie» im allgemeinen als kennzeichnend angenommenen Schmelzpunkt - und Härteverhältnisse als Funktion des Atompotentials geprüft werden.

Das Atompotential ist nämlich bei den Elementen offenbar ein ebenso die Bindungsenergie ihrer Kristalle kennzeichnender Wert, wie etwa das Verbindungspotential die «unmittelbare Bindungsenergie» der Verbindungen charakterisiert. Wenn also die erwähnten Annahmen bezüglich des Atompotentials im Wesen richtig sind, dann müssen mit Zunahme des Atompotentials der Elemente auch ihr Schmelzpunkt und ihre Härte etwa parallel zunehmen.

Es ist jedoch vorerst festzustellen, in welchem Ausmass diese beiden physikalischen Eigenschaften als Kennzeichen der «Bindungsenergie» angesehen werden können. Hängen Schmelzpunkt und Härte tatsächlich stark von der Bindungsenergie ab, wie es zumeist angenommen wird, so müssen diese beiden Eigenschaften auch miteinander in einem engen Zusammenhange stehen.

Bezüglich der Härte stehen bloss die Angaben der MOHSSchen Ritzhärte in einer für die vorliegenden Untersuchungen genügenden Zahl zur Verfügung. Sie wurden jedoch mit den zur Verfügung stehenden BRINELLSchen Härteangaben verglichen (Abb. 8), wobei sich meist ihre hinreichende Verwendbarkeit bestätigte.

Abb. 9 veranschaulicht den Zusammenhang der MOHSSchen Ritzhärte und des Schmelzpunktes hinsichtlich der Elemente, woraus sich unmittelbar das Ausmass der Streuung dieses Zusammenhanges ergibt. Nur drei Elemente mit entsprechenden Angaben weichen stärker von diesem Zusammenhang ab: Cr, Mn und Ge. Die Abweichung des Chroms ist wohl hauptsächlich der Unrichtigkeit — dem zu grossen Wert — der MOHSSchen Härteangabe zuzuschreiben, wie dies auch der Vergleich mit der BRINELLSchen Härte (Abb. 8) zeigt. Bei den beiden anderen Elementen handelt es sich jedoch nicht um Versuchsfehler. Mn und Ge kristallisieren in besonderen Gittertypen, die durch sehr verschie-

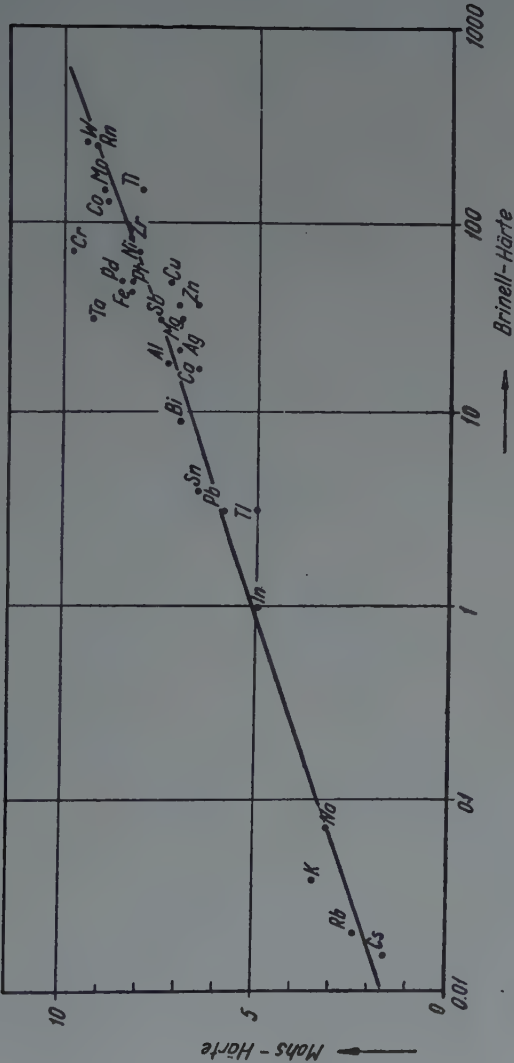


Abb. 8. Das Verhältnis der Mohsschen und Brinellschen Härte

dene Atomabstände innerhalb der Molekeln gekennzeichnet sind. Es ist also wahrscheinlich, dass sich die Härte von Mn und Ge nach den kristallographischen Richtungen ändert, so dass die zur Verfügung stehenden Härtedaten dieser Elemente zu ihrer Kennzeichnung ungenügend sind. Mangan kristallisiert ausserdem in verschiedenen Gittertypen, es ist daher möglich, dass sich seine

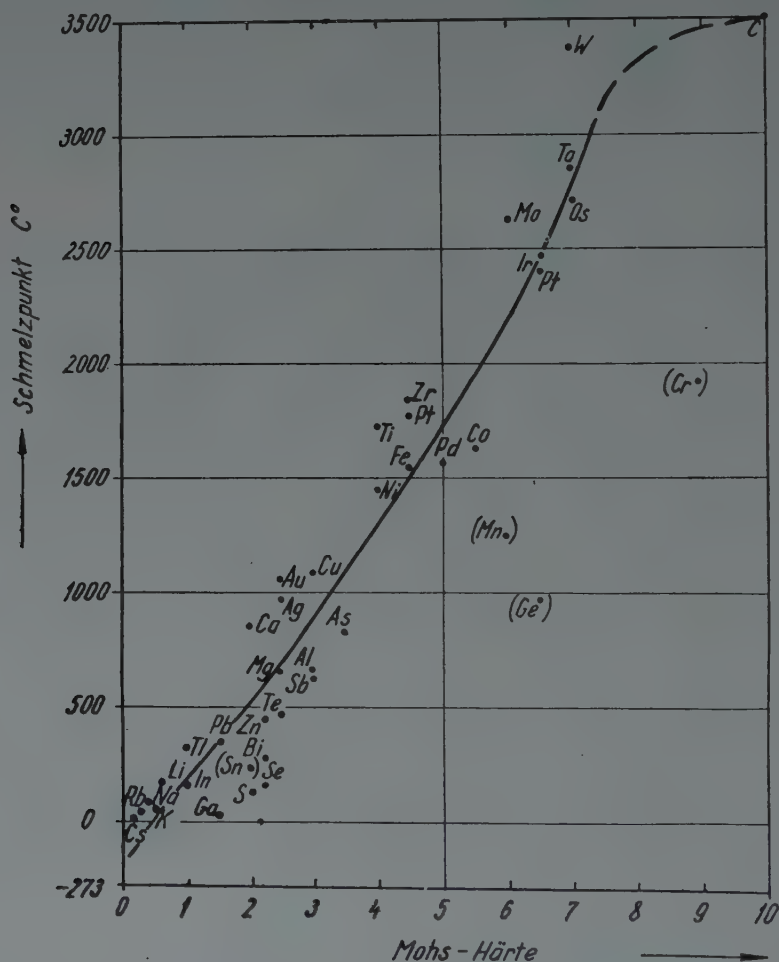


Abb. 9. Das Verhältnis der Mohsschen Härte und des Schmelzpunktes bei den Elementen

Härte- und Schmelzpunktangaben nicht auf dieselbe Modifikation beziehen. Endlich kann auch hier jene Änderung berücksichtigt werden, die sich im folgenden als allgemeine Regel ergeben wird, dass nämlich die Kristalle bei der höheren Temperatur der Schmelzpunktbestimmung einen mehr kovalenten Charakter annehmen. In diesem Sinne kann die Zahl der für die Bindung abgegebenen Elektronen bei höheren Temperaturen abnehmen, was gleichfalls

den verhältnismässig niedrigen Schmelzpunkt der fraglichen Elemente zu bedingen vermag.

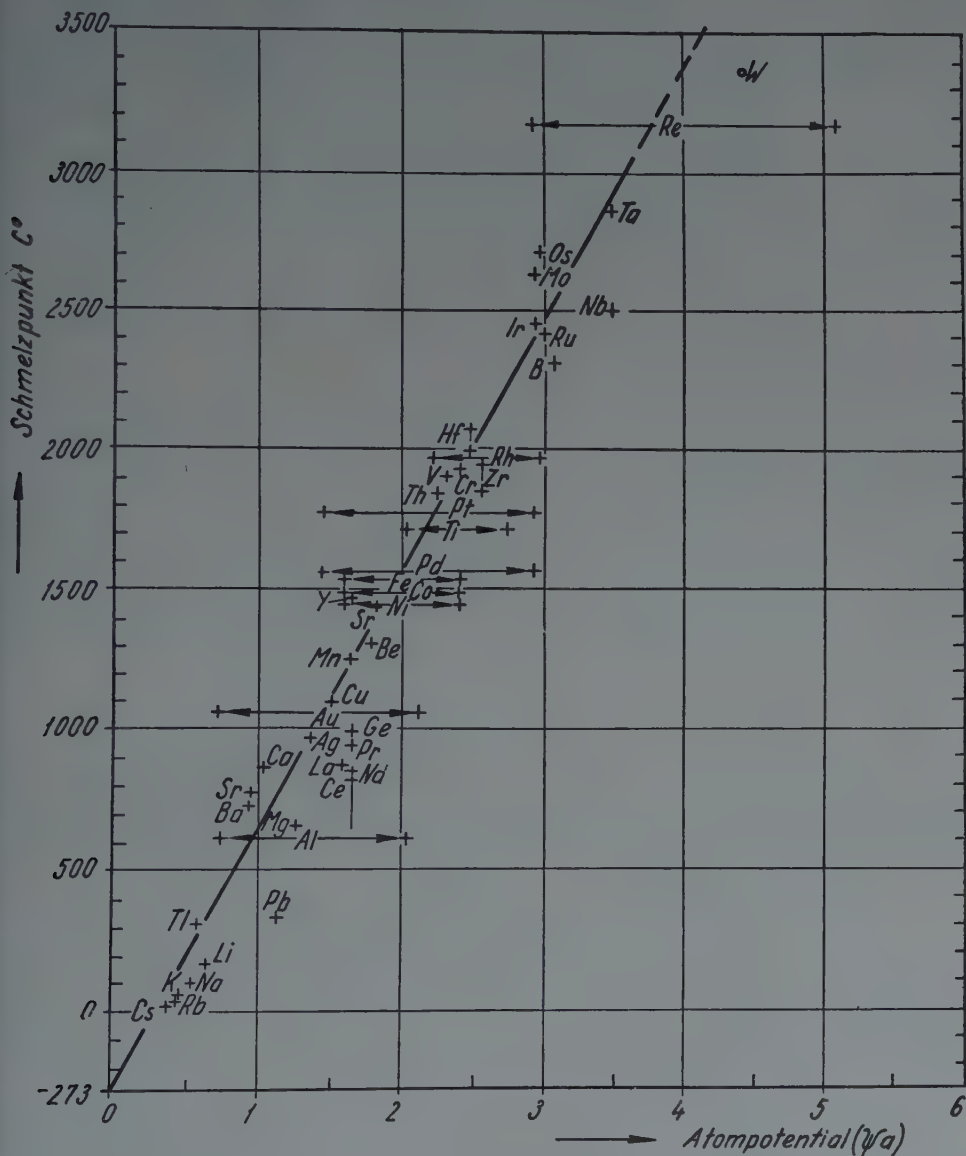


Abb. 10. Zusammenhang zwischen den Schmelzpunkten und den Atompotentialen der Elemente

Bei Berücksichtigung dieser Ausführungen kann letztlich bei den meisten Elementen eine entsprechende Übereinstimmung zwischen Härte und Schmelz-

punkt festgestellt werden. Auf diese Weise lassen sich Härte und Schmelzpunkt auch zur annähernden Kontrolle der Atompotentiale benutzen.

Zwischen dem Atompotential der Elemente und deren Schmelzpunkt besteht tatsächlich ein klarer und einfacher linearer Zusammenhang (Abb. 10). Der Schmelzpunkt der überwiegenden Mehrheit der Elemente — nämlich jener, die in dem kubisch dichtesten, kubisch raumzentrierten und hexagonal dichtesten Gittertyp (A/1, A/2, A/3) kristallisieren — nimmt mit dem Atompotential derart zu, dass die den Zusammenhang ausdrückende Gerade in den absoluten Nullpunkt mündet. Im absoluten Nullpunkt wird also auch das Atompotential gleich Null. Dieser Zusammenhang kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden :

$$T = 920 \frac{v}{r_k} = 920 \psi_a$$

wo T der (in KELVIN-Graden gemessene) Schmelzpunkt, v die Zahl der je Atom abgetrennten Elektronen und r_k der metallische bzw. kovalente Radius ist. Den Schmelzpunkt kann man demnach hinsichtlich des überwiegenden Teiles der Elemente auch auf Grund von rein atomaren Konstanten annähernd ableiten.

Der Schmelzpunkt der wenigen, nicht in den Gittertypen A/1, A/2, A/3 kristallisierenden Elemente, z. B. Hg, Ga, In, ist stets geringer als der sich aus dem obigen Zusammenhang ergebende Wert. Ihr Schmelzpunkt lässt sich demzufolge mit der Formel

$$T = 920 \psi_a - C$$

ausdrücken, wo C eine nach Elemententypen unterschiedliche Konstante ist, deren Wert meist etwa 700—1000 beträgt. Das Gitter dieser Elemente ist nämlich lockerer als das der Gittertypen A/1, A/2, A/3. In ihren Molekeln befinden sich meist verschiedene Atomabstände, ihre Eigenschaften nähern sich somit gewissermassen den Molekelgittern.

In Verbindung mit der Linearität des Zusammenhanges sei erwähnt, dass SZABÓ und LAKATOS [18] hinsichtlich gewisser physikalischer Eigenschaften, u. a. auch hinsichtlich des Schmelzpunktes, innerhalb der einzelnen Vertikalreihen des periodischen Systems bereits einen linearen Zusammenhang mit der Hauptquantenzahl nachgewiesen haben. In Abb. 10 erscheint aber eine allgemeine, für alle Elemente gültige, jedoch angenäherte Linearität.

In bezug auf die Härten der Elemente ergibt sich ebenfalls eine einfache Abhängigkeit vom Atompotential, doch ist die Streuung hier einerseits wegen der grösseren Unsicherheit der Härtebestimmung, anderseits infolge des nicht ausschliesslich gitterbedingten Charakters der Härte grösser (Abb. 11). Da die einzelnen Stufen der MOHSSchen Härteskala willkürlich sind und nicht gleichmässige Abstände darstellen, erweist sich dieser Zusammenhang auch nicht als linear. Bei der MOHSSchen Härtestufe 10, die im Vergleich zu den übrigen

Stufen bekanntlich eine wesentlich grössere Entfernung repräsentiert, ist ein besonders scharfer Knick vorhanden (in Abb 11. nicht eingezeichnet).

Es wurde erwähnt, dass sich die Zahl der abgetrennten Elektronen mit der Temperatur verändern kann. Diese Annahme ergab sich aus folgenden Gründen. Bei einigen Elementen zeigt sich ein systematischer Unterschied

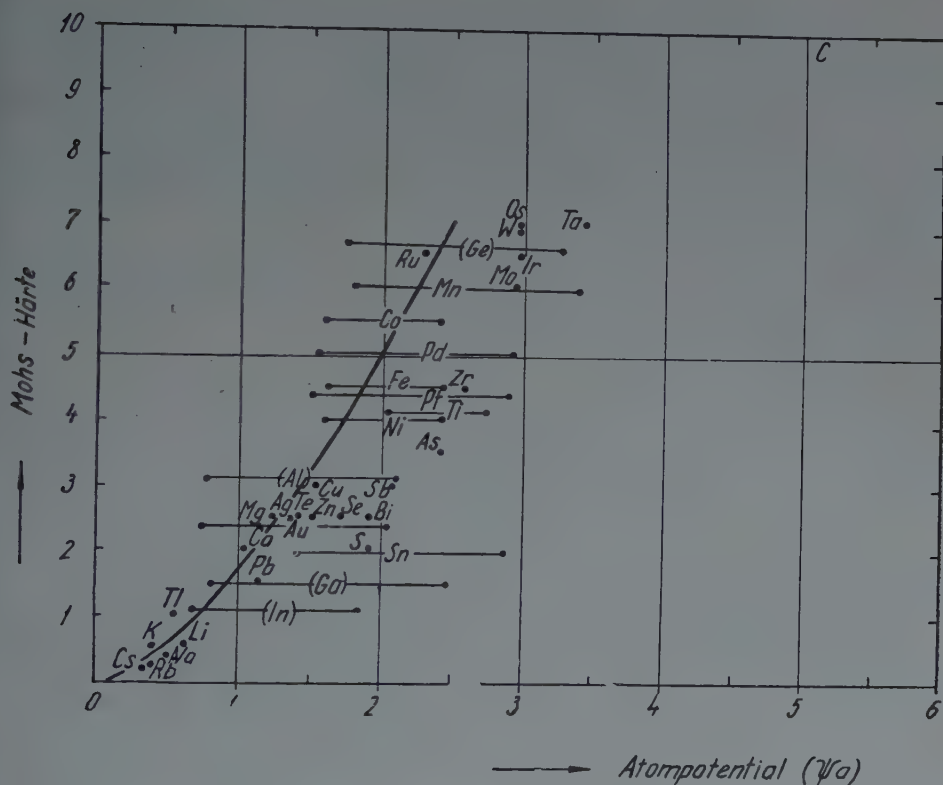


Abb. 11. Zusammenhang zwischen den Mohs-Härten und den Atompotentialen der Elemente

im Zusammenhang von Härte und Schmelzpunkt mit dem Atompotential: der Schmelzpunkt ist im Vergleich zum Atompotential stets kleiner als die Härte. Es sind zum Teil dieselben Elemente (Ge, Sn, vielleicht Al usw.), die auch in der Schmelzpunkt-Härtekurve in der Richtung gegen die grossen Härten zu eine gewisse «unregelmässige» Abweichung zeigten. Im Sinne unserer Betrachtungen über das Atompotential kann diese Erscheinung durch die Annahme erklärt werden, dass sich bei höheren Temperaturen die Zahl der für die Bindung abgegebenen Elektronen verringert, siehe z. B. die folgende Zusammenstellung:

Element	Bindungselektronenzahl entsprechend	
	dem Schmelzpunkte	der MOHSSchen Härte
Ge	2	2—4
Sn	2 >	2
Mn	2	3
Cr	3	3—6
Al	1	2

Bei den höheren Temperaturen der Schmelzpunktbestimmungen ist somit die Zahl der an der Bindung beteiligten Elektronen bei den erwähnten Elementen vermutlich geringer als bei der Zimmertemperatur der Härtebestimmung.

Eine ähnliche Erscheinung ist auch im Verlaufe der thermischen Dissoziation bekannt — AuCl_3 wird z. B. bei höheren Temperaturen in AuCl umgewandelt —, was ebenfalls auf eine Abnahme der Zahl der «Bindungselektronen» bei Zunahme der Temperatur hinweist.

Man darf ferner auch berücksichtigen, dass bei der Wärmedissoziation der meisten Verbindungen schliesslich zwei- oder mehratomige Gasmolekeln von bereits echter kovalenter Bindung entstehen.

Bekanntlich nimmt auch die Koordinationszahl bei Temperaturerhöhung ab. Geringe Koordinationszahl entspricht aber kovalenten Bindungen.

Endlich werden im folgenden einige Beispiele mineralischer Verbindungen erwähnt, bei denen sich auch ein Übergang einer mehr ionaren Bindung in eine mehr kovalente durch Temperaturzunahme zeigt.

Aus alledem glauben wir eine Tendenz der Abschwächung der Ionisation der Atome bei steigender Temperatur klar erblicken zu können, wodurch schliesslich heteropolare Bindungen in kovalente übergehen.

(Hier ist ein scheinbarer Widerspruch zu klären. Mit der Abnahme des Ionisationsgrades des Kations, also mit der Temperaturerhöhung, nimmt auch die Elektronegativität ab und somit wächst auch die Differenz gegenüber dem stark elektronegativen Sauerstoff bzw. gegenüber anderen Anionen. Damit muss aber — nach PAULING — auch der kovalente Charakter der Bindung abnehmen. Mit dieser Folgerung steht aber eine Zunahme des kovalenten Charakters bei steigender Temperatur scheinbar in Widerspruch, der aber sofort verschwindet, wenn man bedenkt, dass die PAULINGsche Regel lediglich für Verbindungen gleichen Typs gültig sein kann. Tatsächlich hat man es in diesen Fällen mit der Veränderung des Verbindungstyps zu tun, da die Abnahme der Kationenwertigkeit zugleich auch eine Abnahme der Anionenzahl zur Folge hat.)

5. Das Verbindungspotential

Auf Grund geochemischer Erwägungen schien die Annahme begründet, dass auch die Ionenpotentiale der Ionenverbindungen — wie thermodynamische Potentialwerte im allgemeinen — additive Eigenschaften darstellen, aus denen

für die Verbindungen (Mineralien) kennzeichnende Energiewerte errechnet werden können. Man kann also auch hier ein ähnliches Verhältnis voraussetzen, wie es z. B. bei den chemischen Potentialen vorhanden ist, aus denen bekanntlich die Änderung der freien Enthalpie summiert werden kann. Der Summenwert der Ionenpotentiale wurde als Verbindungspotential [5] bezeichnet und wird aus der Formel

$$\psi = \frac{a \psi_1 + b \psi_2 + c \psi_3 + \dots}{a + b + c + \dots}$$

berechnet, wo ψ_1, ψ_2, ψ_3 das CARTLEDGESCHE Ionenpotential der einzelnen Ionen und a, b, c die Ionenzahl in den Molekeln bedeuten.

Die Verbindungspotentiale sind den unmittelbaren Bindungsenergien der sich vereinigenden einzelnen Ionen proportional. Die unmittelbare Bindungsstärke ist nämlich gemäss den Ausführungen der Kapitel 1—3 gerade proportional der Zahl der an der Bindung beteiligten Elektronen (etwa: v) und umgekehrt proportional dem Abstand dieser Elektronen von den Ionenkernen (etwa: r). Die Formel des Verbindungspotentials lautet also eigentlich:

$$\psi = \frac{a \frac{v_1}{r_1} + b \frac{v_2}{r_2} + c \frac{v_3}{r_3} + \dots}{a + b + c + \dots}$$

wobei aber im Falle heteropolarer Verbindungen praktisch statt $\frac{v_1}{r_1}, \frac{v_2}{r_2}, \frac{v_3}{r_3}$ die Ionenpotentialwerte angewendet werden können.

Es tauchte die Frage auf, inwieweit dieses Potential eventuell auch auf die kovalenten und metallischen Verbindungen ausgedehnt werden kann. Hierbei sollen nach den Ausführungen des Kapitels 3 die Atompotentiale jene Werte darstellen, mit denen die einzelnen Atome in den Potentialen der kovalenten bzw. metallischen Verbindungen figurieren. Aus den Folgenden stellt sich heraus (siehe auch die nachfolgende Abb.), dass diese Annahme zulässig ist. Dementsprechend wurde der Begriff des Verbindungspotentials auch auf metallische und kovalente Verbindungen ausgedehnt, wobei in der obigen Formel des Verbindungspotentials ψ_1, ψ_2 und ψ_3 die besprochenen Atompotentiale bedeuten.

Aus Abb. 7. folgt, dass die ionar berechneten Verbindungspotentialen meist bei einem Anionenüberschuss kleiner als die kovalent berechneten sind, z. B. $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4, \text{MnO}_2, \text{UO}_2, \text{CaF}_2, \text{FeS}_2$. Nur wenn ein sehr grosser Unterschied zwischen Ionen- und Atompotential des Kations vorhanden ist, kommen Ausnahmen vor, z. B. Al_2O_3 und TiO_2 . Umgekehrt bei einem Kationenüberschuss ist das ionar berechnete Potential meist kleiner, als das kovalent berechnete, z. B. Cu_2S . Bei fast gleicher Grösse der Atom- und Ionenpotential des Kations kann aber auch umgekehrtes Verhältnis sich ergeben, z. B. Ag_2S . Ionare Verbindungspotentiale von Salzen mit komplexen Oxyanionen (Silikate, usw.) sind, wie erwähnt, stets grösser als kovalente.

Das Verbindungspotential stellt nicht nur Masszahlen der Kristallisationsfolge, sondern demzufolge auch die der freien Energie, bzw. bei konstantem Druck der freien Enthalpie dar. Praktisch erwies sich diese Folgerung in sämtlichen bisher untersuchten Fällen, namentlich bei der magmatischen, sedimentären und metamorphen Kristallisation tatsächlich als richtig.

Das Verbindungspotential bildet keinen völlig starren Zahlenwert für eine gegebene chemische Formel. Es verändert sich vielmehr einerseits mit der tatsächlichen Zusammensetzung, also z. B. auch mit dem Neben- bzw. Spurenelementengehalt des Minerals und anderseits mit dessen Bindungsart. Diesbezüglich wurde schon die durch die Temperaturerhöhung verursachte Umwandlung der Bindungsart von einem mehr ionaren-heteropolaren zu einem mehr kovalenten Charakter und die dadurch bedingte Änderung des Verbindungspotentials erwähnt. Da auch die Atomabstände und somit die virtuellen Ionenradien einerseits und die Zahl der zur Bindung abgegebenen Elektronen anderseits sich mit der Temperaturänderung verändern, ist das Verbindungspotential auch aus diesen Gründen temperaturabhängig.

Eine weitere Veränderung des Verbindungspotentials wird durch die Änderung der Koordinationszahl innerhalb der Verbindungen derselben empirischen Formel bedingt. Bekanntlich nehmen die Ionenradien mit der Erhöhung der Koordinationszahl zu, die «tetraedrischen Radien» sind also z. B. kleiner als die oktaedrischen. Diese Zunahme bedingt dann wiederum eine Abnahme des Verbindungspotentialwertes im Falle verschiedener polymorphen Modifikationen.

Offenbar bestehen Differenzen in den Verbindungspotentialwerten auch bei denjenigen polymorphen Modifikationen, deren mittlere Ionen- bzw. Atomabstände sich ohne Veränderung der Koordinationszahl verändern, wie z. B. bei den verschiedenen SiO_2 -Mineralien.

Es ist somit die Möglichkeit gegeben, die durch die Polymorphie verursachten Veränderungen durch das Verbindungspotential zu verfolgen. Die Klarstellung dieser Frage erheischt aber noch besondere Detailuntersuchungen.

Einer besonderen Besprechung bedürfen die einfachsten Molekeln der SiO_2 -Modifikationen, des Wassers (Eises) und der FeS_2 -Modifikationen, deren Ionen in gewissen Geophasen ganz vorherrschend sind. Solche Verbindungen können als *Grenzverbindungen* bezeichnet werden, da sie meist an der Grenze zweier Verbindungsgruppen stehen. Die SiO_2 -Mineralien sind z. B. Grenzverbindungen von Oxyden und Silikaten und zugleich von ionaren und kovalenten Verbindungen; das Eis bzw. Wasser ist zugleich Hydroxyl- und Wasserstoffbindung, die FeS_2 -Modifikation Pyrit stellt zugleich eine metallische und eine Molekelverbindung mit S-S-Molekeln dar. Solche Verbindungen haben dementsprechend meist auch einen doppelten Charakter, z. B. je nach dem der Kristall aufgebaut wird, also in Entstehung begriffen ist, oder abgebaut, z. B. geschmolzen oder der Härteprüfung unterworfen wird. Sie müssen dementsprechend mit «Doppelpotentialen» gekennzeichnet werden.

Im Falle der SiO_2 -Mineralien kann bei der magmatischen Entstehung ihrer Kristalle offenbar nicht mit dem ursprünglichen Ionenpotential der Si^{4+} - und O^{2-} -Ionen gerechnet werden, da sie sich eben infolge des sehr hohen Ionenpotentials des Si^{4+} -Ions (etwa 10) schon am Anfange der magmatischen Kristallisation zu komplexen SiO_4 -Anionen verbinden. Dadurch senkt sich aber ihr Ionenpotential plötzlich auf einen Wert von 1,38. Nun verbinden sich die SiO_4 -Tetraeder teils auch miteinander, wodurch sich ihr Ionenpotential langsam noch weiter verringert. Quarz entsteht erst durch diese allmähliche Verknüpfung der SiO_4 -Tetraeder und kristallisiert dementsprechend unter dem Energieniveau von 1,38. Sobald sich aber die verknüpften Tetraeder zum festen SiO_2 -Mineral verbinden, kommt eine starke halbkovalente Bindung zwischen den Si- und O-Atomen zur Geltung, die nun eine viel höhere Bindungsenergie der festen Kristalle verursacht, als bei der sie entstanden waren. Dies erklärt den Umstand, dass der Quarz trotz seiner späten Kristallisation eine durch grosse Härte und hohen Schmelzpunkt gekennzeichnete Bindungsenergie besitzt. Auch dieses Verbindungspotential der SiO_2 -Mineralien kann zur Zeit schon annähernd bestimmt werden. Wenn wir von der alten Vorstellung der Vierwertigkeit des Siliziums und Zweiwertigkeit des Sauerstoffes ausgehend das Verbindungspotential des Quarzes ionar-heteropolar berechnen wollten, bekämen wir einen Wert von etwa 4,2; bei Berücksichtigung der Viererkoordination entsprechend verringerten Ionenradien und damit erhöhten Potentiale würde man sogar zu einer etwas noch höheren Zahl gelangen. Kovalent berechnet wäre dieser Wert auf Grund der Vierwertigkeit des Siliziums etwa 3,35. Diese Werte sind offenbar auch gemäss der Härte von 6,5–7 und des Schmelzpunktes von 1650–1715°C der SiO_2 -Mineralien viel zu hoch. Bekanntlich ist aber bei diesen SiO_2 -Mineralien einerseits eine Resonanz zwischen genau halbkovalenter und halbionarer Bindung vorhanden (PAULING), und erscheint anderseits in der ionaren Bindung das Silizium in einer geringeren Ladungszahl als 4 und damit auch der Sauerstoff in einer geringeren Ladung als 2. Schon im vorigen Kapitel wurde gezeigt, dass dem Silizium in seinen oxydischen und silikatischen Verbindungen, sowie in elementarer Form tatsächlich meist nur eine Bindungselektronenzahl von 2 zukommt. Dies entspricht auch der von BRAGG und WEST [19] festgestellten Elektronenverteilung in der SiO_2 -Gruppe des Berylls, nach welcher auf je ein Si-Atom 12,47, auf je ein Sauerstoffatom 8,95 Elektronen entfallen. (Dem vierwertigen Silizium würde 10, dem «nullwertigen» 14, dem zweiwertigen Sauerstoff 10 und dem nullwertigen 8 Elektronen zukommen). Bei dieser wahrscheinlichsten Elektronenverteilung mit etwa 2 Bindungselektronen je Si- und 1 je O-Atom erhält man ein ionares Verbindungspotential der SiO_2 -Mineralien von etwa 2,2 und ein kovalentes von etwa 1,7, was im Endergebnis das Resonanzpotential von etwa 1,95 ergibt. Auch wenn man die durch die Viererkoordination bedingte Radiusabnahme, d. h. Potentialzunahme der SiO_2 -Mineralien in Betracht zieht, bekommt man einen etwas höheren, etwa

2,2 betragenden Potentialwert. Dieser stimmt auf Grund des in den Abb. 10 und 13 bzw. 11 und 14 dargestellten Zusammenhanges vollständig mit dem Schmelzpunkt und der Härte der SiO_2 -Mineralien überein. (Darauf kommen wir noch in einer späteren Abhandlung zurück.)

Der Quarz entsteht also gemäss den Potentialwerten der sich verbindenden SiO_4 -Tetraeder bei einem Energieniveau unter 1,38, hat aber seiner Pauschalformel SiO_2 entsprechend ein Verbindungspotential von etwa 2,2, entsprechend auch seiner Härte und seinem Schmelzpunkt.

Der Pyrit zeigt eine solche Zweideutigkeit schon durch seine physikalischen Konstanten: sein Schmelzpunkt von 685°C ist im Verhältnis zu seiner Härte von etwa 6,5 viel zu gering. Eine ähnliche «Zweideutigkeit» ist übrigens auch in seinem ungewöhnlich langen — sich zumindest auf das vollständige hydrothermale Temperaturintervall erstreckenden — Kristallisationsbereich festzustellen. Tatsächlich sind in der Pyritstruktur zweierlei sehr verschiedene Bindungsarten vorhanden: eine zwischen den Fe- und S-Atomen, die andere zwischen den beiden S-Atomen. Als kovalentes Verbindungspotential der Fe-S-Bindung ergibt sich ein Wert von 1,76—1,78. (Übrigens würde man etwa denselben Potentialwert von 1,8 erhalten, wenn man ihn auf Grund der Atompotentiale eines Fe- und zweier S-Atome berechnete.) Die Bindung der beiden S-Atome aneinander entspricht dem Potentialwert von 0,96, da die beiden S-Atome nur durch ein einziges Elektronenpaar aneinander gebunden sind. Bei Bestimmung der Härteangabe werden diese molekelartigen S-S-Bindungen offenbar noch nicht zerrissen. Der Energiebedarf bei der Härteprüfung wird also einfach durch den Potentialwert 1,76—1,78 der Fe-S-Bindung bestimmt. Tatsächlich entspricht der Potentialwert 1,76—1,78 etwa dem Wert von 6—6,5 der MOHS-Härte des Pyrits auf Grund der Abb. 14. Dagegen wirkt die Erhitzung gleichmässig auf beide Bindungsarten: bei der Bestimmung des Schmelzpunktes ist also der Potentialmittelwert 1,36 der beiden in gleicher Menge vorhandenen Bindungen entscheidend. Die Lockerung der S—S Molekeln bei dem Energieniveau 0,96 vermindert jedoch auch diesen Wert. Er entspricht somit auf Grund des in den Abb. 11 und 13 dargestellten Zusammenhanges genau dem Schmelzpunkt von 685°C des Pyrits.

Bei der Bildung dieses Minerals kommen offenbar sämtliche zwischen den Extremwerten von 1,8 und 0,96 liegenden Potentiale zur Geltung, da die Kristallisation auf dem Energieniveau 1,8 der Fe-S-Bindung beginnen kann, weil in der Lösung schon anfänglich $(\text{S—S})^{2-}$ Ionen vorhanden sind, die Kristallisation sich aber auch weiter fortsetzt, da bei dem stets kleineren Energieniveau immer neue $(\text{S—S})^{2-}$ -Ionen entstehen.

Nebenbei soll hier erwähnt werden, dass das Verbindungspotential des Markasits dem grösseren Abstand der S—S-Gruppen entsprechend (2,21 Å bei Markasit, 2,1 Å bei Pyrit nach BUEGER) kleiner ist und somit seine Kristallisation in der Hauptmasse noch später als die des Pyrits, (meist hypergen) erfolgt.

Das Verbindungspotential des Wassers bzw. Kristallwassers konnte zur Zeit nur empirisch festgestellt werden. Der kovalente Radius des Wasserstoffes ist nämlich äusserst veränderlich. Überdies ist es aus den Untersuchungen von PAULING [11] bekannt, dass die Bindung des Wassers zwischen 4 Strukturen resoniert. PAULING wies auch darauf hin, dass der Schmelzpunkt des Wassers auf Grund der Extrapolation der Schmelzpunkte der Reihe H_2Te , H_2Se und H_2S -80°C sein sollte. Im Falle von H_2O tritt jedoch schon Wasserstoffbindung auf, was den Schmelzpunkt in KELVIN-Graden fast verdoppelt. Mit Rücksicht auf diese Schwierigkeiten wurde also das Verbindungspotential des Wassers durch Interpolation aus den Verbindungspotential—Schmelzpunkt—bzw. aus den Verbindungspotential—Härtekurven festgestellt. Das Verbindungspotential des Wassers beträgt auf Grund des Schmelzpunktes (Abb. 10 und 13) etwa 0,3, auf Grund der weniger verlässlichen Härtekurve (Abb. 11 und 14) 0,7, weshalb hier für H_2O vorläufig ein Wert von 0,4 angenommen und gebraucht wurde.

Entsprechend der wesentlich geringeren Energie der VAN DER WAALSschen Bindung wäre im Falle der Molekel- bzw. Schichtgitterbindungen in betreff des Gesamtkristalls sowohl das ionar als auch das kovalent berechnete Verbindungspotential zu hoch. Auch bei solchen Gittern hat man es mit einer Art von Doppelpotential zu tun, ähnlicherweise wie z. B. bei den SiO_2 -Mineralien, und man muss auch dabei Aufbau und Abbau der Kristalle unterscheiden. Während aber beim Quarz das als Einheit durch ein höheres Potential gekennzeichnete SiO_2 -Mineral aus Gruppen mit geringeren Potentialwerten — aus SiO_4 -Tetraedern — entsteht, ist es bei den Molekel- bzw. Schichtgitterverbindungen umgekehrt. Hier werden die Atome intramolekular von stärkeren kovalenten oder ionaren Kräften zusammengehalten, während die Molekeln etwa durch die um 2—3 Grössenordnungen schwächeren VAN DER WAALSSchen Kräfte zu sichtbaren Kristallen verbunden werden. Daher wird der Aufbau bzw. die Kristallisation der Molekel- und Schichtgitterminerale durch die stärker ionare bzw. kovalente Bindung (Verbindungspotential) geregelt, während beim Abbau z. B. bei der Schmelzpunkt- und Härtebestimmung — wobei der Kristall zunächst nur zu submikroskopischen Molekeln bzw. Schichtpaketen zerfällt — etwa die schwachen VAN DER WAALSSchen Kräfte zur Geltung kommen.

Insbesondere ist dies bei den Mineralien von Schichtgitterstruktur mit metallischen Hauptbindungen der Fall, wie etwa beim Molybdänit und Wismutglanz, die sich entsprechend den obigen Ausführungen auf dem Energieniveau des kovalenten-metallischen Verbindungspotentials auskristallisieren, wogegen ihr Schmelzpunkt und ihre Härte dem geringeren Energieniveau der VAN DER WAALSSchen Kräfte entspricht. Die Molekel- bzw. Schichtgitterminerale mit eher kovalenten Hauptbindungen — wie Realgar, Auripigment, auch Antimonglanz — bilden aber auch bei der Kristallisation zunächst nur

submikroskopische Molekeln bzw. Schichtpakete, die in der Mutterlauge noch nicht zu beobachtbaren grösseren Kristallen durch die VAN DER WAALSSchen Kräfte verbunden sind. Bei solchen Mineralien erfolgt also auch die sichtbare Kristallisation auf dem niedrigen Energieniveau der VAN DER WAALSSchen Kräfte.

Dieser Unterschied zwischen den Schichtgittermineralien metallischer und kovalenter Hauptbindungen ist eben durch die Verschiedenheit dieser zwei Bindungsarten bedingt. Für die metallische Bindung sind die ziemlich freien Elektronen des metallischen «Elektronengases» kennzeichnend. Diese können auch zwischen den verschiedenen Schichtpaketen Anlass zu einer Verbindung bei Abwesenheit von Gegenwirkung geben. Die durch metallische Bindungen zusammengehaltenen Schichtpakete der Schichtgittermineralien beginnen sich daher sofort zu sichtbaren Kristallen zu vereinigen. — Bei der kovalenten Bindung sind dagegen solche freie Elektronen nicht vorhanden, die Bindungselektronen sind sogar paarweise streng und auch richtungsmässig zu einem Atompaar fixiert. Die kovalente Hauptbindung ist daher ausgesprochen nur innerhalb der fraglichen Schichtpakete wirksam. Mineralien mit kovalenter Haupt- und VAN DER WAALSScher Nebenbindung kristallisieren dementsprechend sichtbar nur auf dem Energieniveau der VAN DER WAALSSchen Kräfte.

Es ist übrigens bekannt, dass die Bindungsenergie der VAN DER WAALSSchen Kräfte mit der Zahl der Elektronen zunimmt, es ist also grösser bei schweren Molekeln als bei leichten. Auch mit der Zunahme der Symmetrie nimmt bekanntlich die Bindungsenergie der Molekelverbindungen zu [12].

In den Abb. 13—14 entspricht den Mineralien mit VAN DER WAALSSchen Bindungen ein ganz eigener, streng abgrenzbarer Bereich.

Die angenäherten Verbindungspotentiale der wichtigsten Mineralien, sowie (falls ihre Angabe möglich war) ihre Schmelzpunkt- und Härte­daten sind in Tab. III. enthalten.

6. Härte, Schmelzpunkt und Dissoziationstemperatur der Verbindungen

In der gleichen Weise, wie die Atompotentiale der einzelnen Elemente durch Korrelation mit der Härte und mit dem Schmelzpunkt geprüft werden konnten, sind diese Eigenschaften auch bei der Kontrolle der Verbindungspotentiale anzuwenden. Dadurch wird zugleich die Frage entschieden, ob die Verbindungspotentiale zur annähernden Ableitung dieser beiden auch für die Mineralogie so wichtigen physikalischen Eigenschaften geeignet sind oder nicht. Hier wird ausserdem auch jene Frage entschieden, ob die ionaren und kovalenten Verbindungspotentiale voneinander unabhängige, nur an und für sich gültige Reihen darstellen, oder ob sie ein einheitliches System von allgemeingültigen Werten ergeben.

Da die Frage des Schmelzpunktes der Molekelverbindungen mit den ionaren und kovalenten Verbindungspotentialen nichts zu tun haben, wird sie hier nicht mehr berührt.

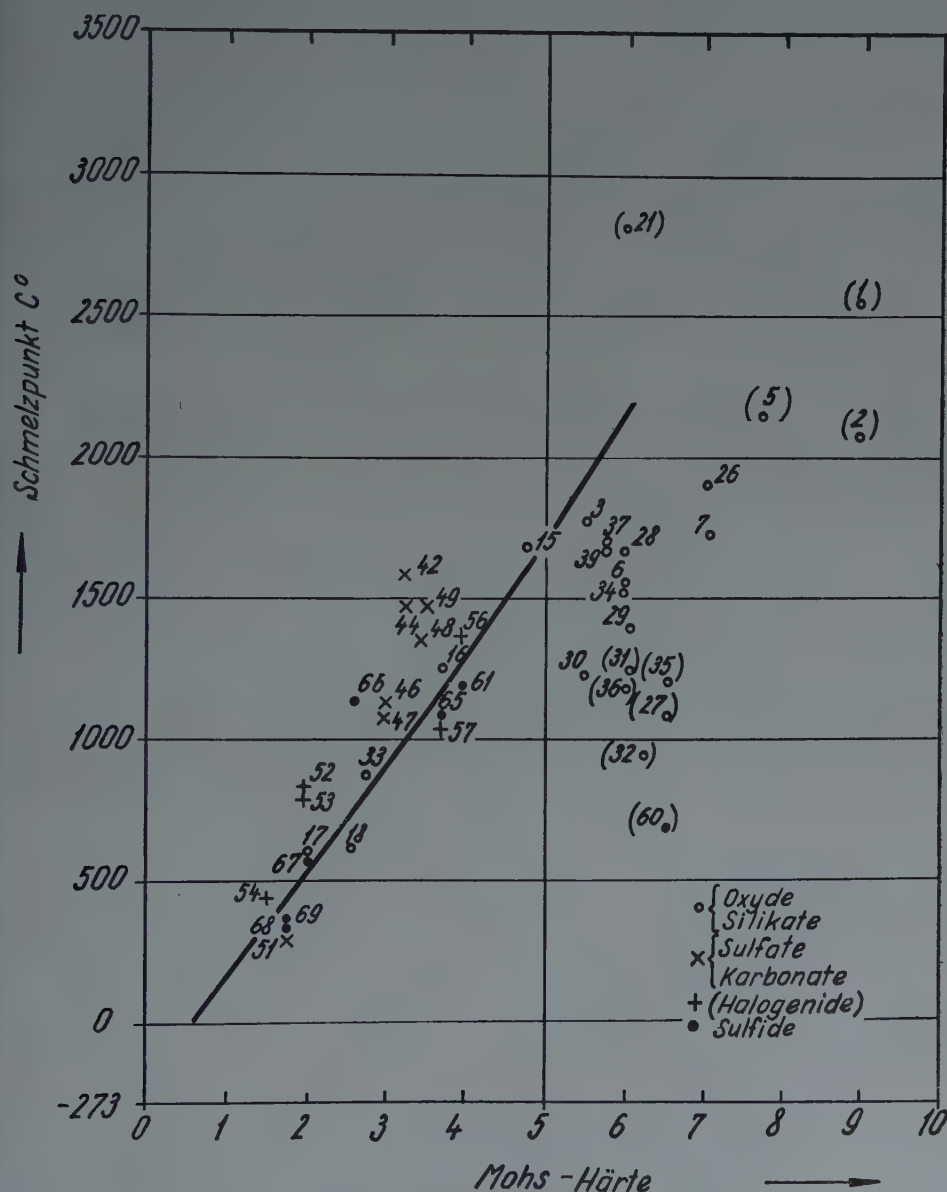


Abb. 12. Das Verhältnis der Mohs-Härten und der Schmelzpunkte von mineralischen Verbindungen
(Nummerangaben nach Tabelle III.)

Bei der Prüfung dieser Zusammenhänge darf selbstverständlich nicht vergessen werden, dass nicht nur gewisse Atompotentiale und somit auch Verbindungspotentiale noch unsicher sind, sondern dass auch in den Verfahren der Schmelzpunktbestimmung zahlreiche Fehlerquellen liegen und dass insbesondere die MOHSSchen Härtegrade nur als grobe Annäherungswerte zu betrachten sind.

Zunächst sei auch hier der Zusammenhang zwischen Härte und Schmelzpunkt geprüft (Abb. 12). Dieser erscheint bei den mineralischen Verbindungen zunächst nur schwach ausgeprägt. Allerdings verläuft die für die Elemente erhaltene Kurve etwa in der Mitte zwischen den Daten der Verbindungen (vgl. Abb. 9 und 12). Die Härtegrade der Silikate und Oxyde, insbesondere jene der Eisenverbindungen (Punkte 60, 32, 27, 36 in Abb. 12) sind in der Regel verhältnismässig viel grösser, während die der Sulfate und Karbonate im Vergleich zum Schmelzpunkt kleiner sind. Bei der Schmelzpunktemperatur ist nämlich die Bindungsart oft nicht mehr dieselbe wie bei der Temperatur der Härtebestimmung. Die Silikate und Oxyde gehen bei ihren sehr hohen Schmelztemperaturen häufig in Bindungen mit mehr kovalentem Charakter über, so dass ihr Schmelzpunkt nicht jene Temperatur erreicht, die ihrer im mehr ionaren Zustande gemessenen Härte entsprechen würde.

Die besonders grossen Abweichungen der Eisenverbindungen sind zumeist auch auf diesen Umstand zurückzuführen. Besondere Erwähnung verdient hier der Fall des Fayaliths und Forsterits. Bekanntlich ist der Unterschied zwischen den Schmelzpunkten von Fayalith und Forsterit (1075° und 1890°) sehr gross, während ihre MOHSSchen Härten bloss um $1/2$ Grad voneinander abweichen. Es wurden hierfür bekanntlich mehrere Deutungen gegeben, die aber nur einen kleinen Teil der vorhandenen Diskrepanz zu erklären vermochten. Der Hauptfaktor dieses Verhaltens ist offenbar darin zu suchen, dass sich die Härteangaben auf etwa Zimmertemperatur beziehen, wobei die Bindung sowohl des Fayaliths als auch des Forsterits noch eher heteropolar und ihre Verbindungspotentiale dementsprechend einander ähnlich sind (2,17 und 2,07). Demgegenüber geht der Fayalith bei der höheren Schmelzpunktemperatur — wo der Forsterit noch heteropolar bleibt — wegen seiner kleineren Elektronegativitätsdifferenzen schon eine kovalente Bindung ein, wodurch sein Verbindungspotential auf den Wert von 1,53 absinkt und dementsprechend auch sein Schmelzpunkt niedrig ist.*

* PAULING zeigte, dass je grösser die Elektronegativitätsdifferenz zwischen dem Kation und Anion einer Verbindung ist, desto stärker der heteropolare, d. h. desto schwächer der kovalente Charakter dieser Verbindung sein wird. Die Elektronegativität des Kations des Forsterits ist: Mg 1,2; die des Fayaliths: Fe 1,65; die Differenz gegenüber dem Sauerstoffanion mit der Elektronegativität 3,5 beträgt beim Forsterit 2,3, beim Fayalith 1,85 Elektronegativitätseinheiten. Diese Differenz würde einer heteropolaren Bindung von etwa 74% beim Forsterit und von 56% beim Fayalith entsprechen. Offenbar geht also der Fayalith viel eher eine kovalente Bindung ein als der Forsterit.

Aus derselben Veränderung der Bindungsart folgt übrigens im allgemeinen der bekannte niedrige Schmelzpunkt auch der meisten anderen Ferroverbindungen. In den isomorphen Reihen der meisten Silikatminerale sinkt der Schmelzpunkt gemäss ihren Kationen in der Reihenfolge $Mg > Ca > Fe > Na > K$. Diese Reihenfolge ist — mit Ausnahme des Fe-Kations — zugleich die Reihenfolge der Ionenpotentiale, also zugleich auch die der heteropolaren Verbindungspotentiale. Das Eisen geht aber, wie besprochen, entsprechend seiner grösseren Elektronegativität bei Erhöhung der Temperatur als eines der ersten Elemente in die kovalente Bindung über; sein Potential ist also bei der Schmelztemperatur in der Regel schon ein Atompotentialwert. Schreibt man also die Potentiale hinsichtlich Fe kovalent (d. h. als Atompotential), hinsichtlich der übrigen Elemente aber als Ionenpotential, so erhält man die obige Reihenfolge des Schmelzpunktes ihrer Verbindungen:

Mg 2,41, Ca 1,88, Fe 1,61, Na 1,03, K 0,75.

(Bei dem die grösste Abweichung zeigenden Pyrit (Punkt 60 in Abb. 13 und 14) wirken ausserdem die besprochenen Doppelpotentiale. Von einem Doppelpotential sprechen wir, wenn die Zweideutigkeit der Struktur auch unabhängig von Temperaturveränderungen vorhanden ist. Bei den übrigen Fe-Verbindungen handelt es sich dagegen um einen einfachen Übergang der Bindungsart infolge einer Temperaturveränderung).

Die zu geringe Härte bzw. der zu hohe Schmelzpunkt der Sulfate und Karbonate folgt zumeist daraus, dass sie bei der Schmelzpunkttemperatur schon mehr oder weniger in Oxyde umgesetzt werden, deren Schmelzpunkte höher sind als die der entsprechenden Sulfate bzw. Karbonate. Bariumsulfat z. B. erleidet bis zum Erreichen seines Schmelzpunktes einen 9%-igen Gewichtsverlust, was mehr als $1/4$ des überhaupt möglichen Gesamtverlustes an SO_3 gleichkommt.

Abb. 13 stellt das Verhältnis zwischen Schmelzpunkt und Verbindungspotential der wichtigeren Mineralien von kovalenten und Ionenbindungen dar. Man sieht daraus, dass der Schmelzpunkt — abgesehen von einer gewissen, ziemlich beträchtlichen Streuung — in einem deutlichen Verhältnis zum Verbindungspotential steht.

Grössere Abweichungen vom Verbindungspotential werden zunächst nur durch die erwähnten Umwandlungen, z. B. durch die Dissoziation der Sulfate und Karbonate in Oxyde, ferner durch den Übergang von heteropolaren Verbindungen in kovalente bei Zunahme der Temperatur verursacht.

Auf Grund des ionar berechneten Verbindungspotentials erhielt man für die Schmelzpunkte jener Verbindungen zu kleine Werte, deren kovalent berechneten Verbindungspotentiale die der ionar berechneten übertreffen, z. B. bei MgO , CaO , SrO , BaO , SiO_2 . Dagegen sind die Schmelzpunkte derjenigen Verbindungen, deren kovalente Verbindungspotentiale kleiner als die ionar

berechneten sind, im Verhältnis zu dem auf Grund der Ionenpotentiale berechneten Verbindungspotential zu gross, z. B. BeO , Al_2O_3 , Fe_2SiO_4 .

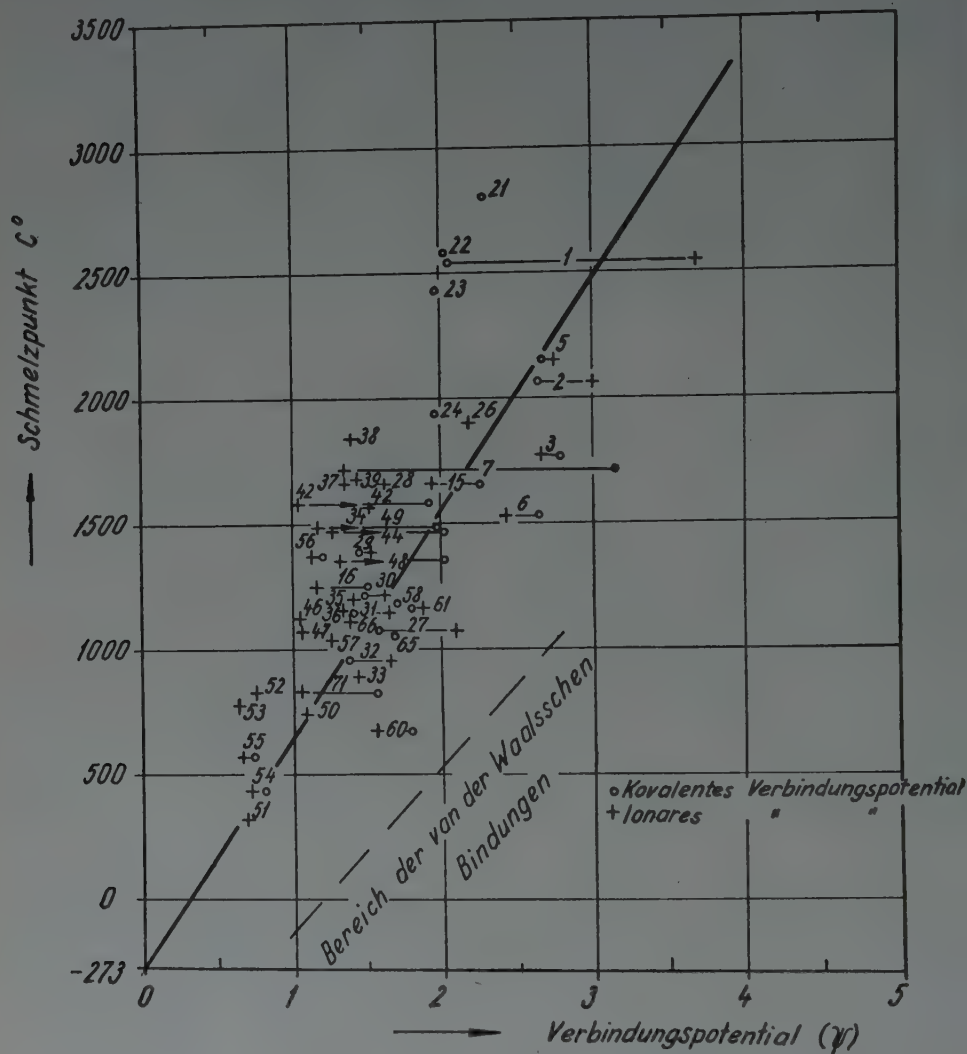


Abb. 13. Zusammenhang zwischen den Schmelzpunkten und den Verbindungspotentialen der wichtigsten mineralischen Verbindungen.
(Nummerangaben nach Tabelle III.)

Nummer der Verbindungen in der II-ten Tabelle:

- | | |
|-------------------------------|---------------|
| 1—24 Oxyde | 52—57 Haloide |
| 25—41 Silikate | 58—72 Sulfide |
| 42—51 Sulfate, Karbonate usw. | |

Die geringe Streuung, die noch über die durch solche Umwandlungen bedingten Abweichungen hinausgehend verbleibt, ist zumeist eine Folge der

Verschiedenheit der Gittertypen. Will man also aus dem Verbindungspotential die Härte — ähnlich der bezüglichen Formeln von GOLDSCHMIDT und

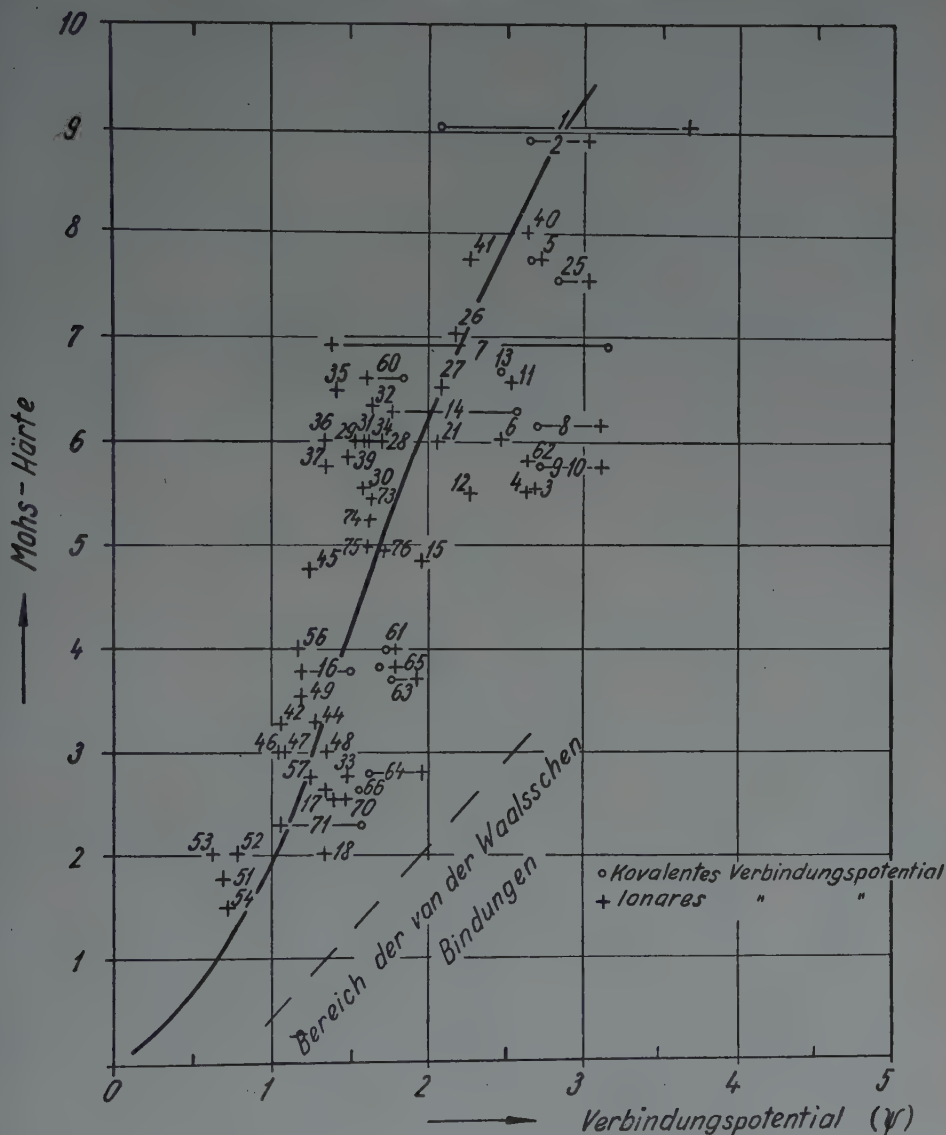


Abb. 14. Zusammenhang zwischen den Mohsschen Härten und den Verbindungspotentialen der wichtigsten mineralischen Verbindungen (Nummerangaben nach Tabelle III.)

FERSMAN — berechnen, dann muss man auch einen sich dem Gittertyp entsprechend verändernden — also der MADELUNGSchen Konstante ähnlichen — Koeffizienten berücksichtigen.

Ein Zusammenhang besteht auch zwischen der MOHSSchen Härte und dem Verbindungspotential, wie aus Abb. 14 ersichtlich ist.

Unter den bisher untersuchten Verbindungen (Mineralien) weichen lediglich der Kaliophyllit (Punkt 38) und die Oxyde des Mg, Ca, Sr und Ba (Punkt 21—23) in grösserem Ausmass von der besprochenen Kurve ab. Darüber wird wahrscheinlich erst eine genaue Strukturuntersuchung ihrer Schmelzen Aufschluss geben.

Vergleicht man nun die Schmelzpunkt- und Härteprogramme der Verbindungen mit denjenigen der Elemente (Abb. 10, 11, 13, 14), so zeigt sich eine ganz gute Übereinstimmung. Der Zusammenhang der Schmelzpunkte ist bei den Verbindungen ebenso linear wie bei den Elementen, sogar quantitativ fallen die sie darstellenden Geraden vollkommen zusammen. Eine ebensolche quantitative Übereinstimmung zeigen die Härtekurven der Elemente und der Verbindungen. Man erhält also für Elemente und für Verbindungen mit kovalenter, metallischer und heteropolarer Bindung stets denselben, auch quantitativ einheitlichen Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt bzw. Härte und Atom- bzw. Verbindungspotential.

Aus diesem Umstand muss der Schluss gezogen werden, dass das Verbindungspotential ein im Wesen für sämtliche wichtigere Bindungstypen gültiger, allgemeiner Begriff ist.

Das Verbindungspotential gibt die Lösung einiger wichtiger und bisher unverständlicher physikalisch-chemischer «Widersprüche». Bekanntlich nehmen die Schmelzpunkte der Verbindungen eines Anions mit den chalkophilen Elementen (Ionen vom Kuprotyp) innerhalb einer Elementgruppe mit Zunahme der Hauptquantenzahl ab, entsprechend der mit der Zunahme der Radien abnehmenden Bindungsenergie. Das ist aber nicht allgemeingültig.* Meist nehmen die Schmelzpunkte der Verbindungen eines Anions mit den pegmatophilen Kationen — also mit den Übergangselementen vom Edeltyp im vollständig ionisierten Zustand — bei Zunahme der Hauptquantenzahl zu, obgleich die auch hier vorhandene parallele Zunahme der Ionenradien die Bindungsenergie ebenfalls vermindern dürfte. Diese sonderbare Erscheinung steht auch zur GOLDSCHMIDT'schen Regel der diadochen Elementenvertretung im Widerspruch und gab zur Verneinung der Gültigkeit dieser Regel Anlass.

Zur Erklärung der fraglichen Widersprüche nahm RAMBERG [20] an, dass wenn die Bindung innerhalb der komplexen Anionen eher zerreißt als diejenige um die eigentlichen Kationen, die Schmelzpunkte mit Zunahme der Hauptquantenzahl zunehmen, wodurch eben das Gegenteil der GOLDSCHMIDT'schen

* Die speziellen Verhältnisse der geringen Schmelztemperatur der Li-Haliden wurden von PAULING durch kristallchemische Überlegungen gedeutet [11]. Dementsprechend berühren sich infolge der sehr kleinen Dimensionen der Li-Ionen in diesen Gittern nur die Anionen unmittelbar. Infolgedessen besteht hier eine verhältnismässig starke Stosswirkung zwischen den Anionen, die den schnelleren Zerfall des Gitters bei Erhitzung, d. h. die Erniedrigung der Schmelztemperatur bedingt.

Regel gültig wird. Die zunehmende elektrostatische Bindungsenergie verstärkt nämlich nach RAMBERG die kovalente Bindung innerhalb des komplexen Kations, wodurch aber die Bindung um das äussere Kation abgeschwächt wird.

Die allgemeine Gültigkeit einer solchen Erklärung wurde von SHAW [21] bezweifelt. Tatsächlich kann man sich in der Mehrzahl der Fälle schwer vorstellen, dass die komplexen Anionen, z. B. die SiO_4 -Tetraeder, beim Schmelzen früher als die Bindung des Anions zu den äusseren Kationen zerfallen würden. In diesem Beispiel sind nämlich sowohl das Atom- wie auch das Ionenpotential des Siliziums grösser als das der meisten äusseren Kationen der Silikate.

Dieses Problem kann auf Grund der Verbindungspotentiale auch einfacher gelöst werden. Ganz ähnliche Abweichungen der Schmelzpunkte zeigen nämlich dieselben pegmatophilen Elemente auch in ihrer elementaren (gediegenen) Form. Diese «Abweichungen» stehen — wie im vorigen Kapitel gezeigt wurde — damit im Zusammenhang, dass bei den pegmatophilen Elementen die Zahl der Bindungselektronen mit der Zunahme der Hauptquantenzahl — im Gegensatz zu den chalkophilen — zunimmt. Dadurch müssen aber auch Atompotentiale und somit auch unmittelbare Bindungsenergie und Schmelztemperaturen zunehmen, trotz der gleichzeitigen Zunahme der Radien.

Offenbar darf eine ähnliche Zunahme der Bindungselektronenzahl, auch in den Verbindungen der fraglichen Elemente bei den Schmelzpunktbestimmungen angenommen werden, da einerseits infolge der Übergangsverhältnisse zwischen den Bindungsarten in den meisten Verbindungen ein gewisser kovalenter Charakter schon überhaupt vorhanden ist, und anderseits der Bindungscharakter mit Zunahme der Temperatur allmählich kovalenter wird.

Es wirkt aber dabei auch der Übergang der ionaren Bindung in eine mehr kovalente bei Erhöhung der Temperatur, und zwar desto mehr, je weniger die Bindung bei gewöhnlicher Temperatur heteropolar-ionar ist. Da mit Zunahme der Hauptquantenzahl die Elektronegativitätswerte der Elemente derselben Gruppe sich vermindern, nehmen die Elektronegativitätsunterschiede und damit die Heteropolaritäten der Verbindungen mit demselben Anion zu. Der Übergang der Bindung in eine kovalente bei Temperaturerhöhung wird daher bei Verbindungen mit schweren Kationen (mit hohen Hauptquantenzahlen) allmählich unwahrscheinlicher. Verbindungen mit leichten Kationen haben also schon kleinere kovalente Verbindungspotentiale bei erhöhten Temperaturen, wobei solche mit den homologen schweren Kationen noch grössere ionar-heteropolare Potentiale besitzen und dementsprechend mit hohen Schmelztemperaturen gekennzeichnet sind.

Auf diese Frage möchten wir in einer späteren Arbeit noch zurückkehren.

Der Zusammenhang des Schmelzpunktes mit dem Verbindungspotential ist auch in bezug auf die diadochen Elementensubstitutionen beachtenswert. Für diese ist — wie wir soeben sahen — die GOLDSCHMIDTSche Regel nicht ausreichend,

nach der nämlich diejenigen Spurenelemente bei der Kristallisation später in das Gitter aufgenommen werden sollen, deren Radien grösser sind. SHAW wies darauf hin, dass in den binären Systemen mit allmählichen Schmelzkurven meist — obgleich nicht immer — zuerst diejenige Komponente kristallisiert, die den höheren Schmelzpunkt aufweist. Diese Komponente hat aber nicht immer zugleich auch den kleineren Ionenradius. Nun sind die reinen Komponenten oft nicht bekannt oder künstlich darstellbar und dementsprechend sind auch ihre Schmelztemperaturen nicht bekannt. Sie blieben bisher oft unberechenbar, da sie nicht immer vollständig in einzelne Ionen zerfallen. Das Verbindungspotential ermöglicht aber u. a. die Berechnung auch dieser Fälle.

Auffallend ist das bisher unerklärte unparallele Verhältnis der Härte- und Dissoziationstemperaturangaben z. B. der Karbonatminerale. Die Härte der Karbonate nimmt in einer Reihenfolge zu, die offenbar ganz gut derjenigen der ionaren Verbindungspotentiale entspricht (Siehe die folgende Tabelle, in welcher die Härteangaben nach der neuesten DANA-Auflage angeführt sind.) Dies ist auch prinzipiell zu erwarten.

Rhombische Reihe

Mineral	Härte	Ionares Verbindungspotential
Witherit	3—3,5	1,09
Cerussit	3—3,5	1,15
Strontianit	3,5	1,18
Aragonit	3,5—4	1,33

Trigonale Reihe

Mineral	Härte	Ionares Verbindungspotential
Kalzit	3,0	1,33
Dolomit	3,5—4,0	1,48
Rhodochrosit	3,5—4,0	1,49
Siderit	3,7—4,3	1,59
Smithsonit	4,0—4,5	1,59
Magnesit	3,7—4,5	1,68

Vollständig verschieden ist die Reihenfolge der Dissoziationstemperaturen bzw. der mit dieser ziemlich parallel verlaufenden endothermen Spitzentemperaturen der DTA. (Mittelwerte nach Angaben mehrerer Autoren [z. B. 22]).

Auf Grund des die Kovalenz verstärkenden Charakters der Temperaturerhöhung kann man voraussetzen, dass die Dissoziationstemperaturen teils schon durch den kovalenten Bindungstyp bestimmt werden. Zur Ermittlung der Wahrscheinlichkeit des Erreichens des kovalenten Charakters bei der Temperaturerhöhung wurden die Elektronegativitäten der Kationen und deren Differenzen

gegenüber dem Sauerstoffanion mit der Elektronegativität 3,5, sowie die sich aus diesen Differenzen auf Grund einer PAULINGschen Kurve ergebenden prozentualen heteropolaren Bindungscharaktere angegeben. Es muss jedoch bemerkt werden, dass nachdem an Stelle von Sauerstoff die Karbonation mit einer offenbar kleineren Elektronegativität erscheint, die heteropolaren Anteile systematisch kleiner sind als angegeben. Allerdings kann aus diesen Daten klar festgestellt werden, dass mit zunehmender Temperatur zuerst die Karbonate von Pb, Zn, Fe, Mn und danach von Mg und zuletzt das CaCO_3 kovalente Bindungen erhalten.

Minera	Dissoziations-temperatur (C°)	Endotherme Spitzen-temperatur (DTA) (C°)	Kationen-elektro-negativität	Elektro-negativitäts-differenz zwischen Kationen und Anionen	Ionarer Charakter %	Ionares Verbindungs-potential	Kovalentes Verbindungs-potential
Cerussit	—	315 u. 460	1,6	1,9	57	1,45	0,96
Smithsonit	290	490	1,5	2,0	63	1,59	1,14
Siderit	300—400	560	1,65	1,85	56	1,59	1,19
Rhodochrosit	400	830	1,04	2,1	67	1,49	1,23
Magnesit	540	680	1,2	2,3	74	1,67	1,02
Kalzit (Aragonit) .	883	910	1,0	2,5	79	1,33	0,90

Entscheidend für die Dissoziationstemperatur sind jedoch eigentlich nicht die Verbindungspotentiale, sondern die Bildungswärmen. Bei der Dissoziation haben wir es nämlich nicht bloss mit einem Zerfall, sondern auch mit einer gleichzeitigen Bildung von neuen neutralen Verbindungen — in den vorliegenden Fällen CO_2 und MO — zu tun. Ein solcher Prozess wird aber, wie erwähnt, durch die Bildungswärme und nicht durch die Verbindungspotentiale gekennzeichnet. Da ferner die elektronenbindende Fähigkeit eines Atoms in den ebenfalls neutralen Molekeln durch die (Redox-) Normalpotentiale bzw. die Elektronegativitäten ausgedrückt wird, sind die Dissoziationstemperaturen zugleich auch etwa den Elektronegativitäten parallel, wie dies auch der obige tabellarische Vergleich zeigt. — Somit treten die Unterschiede zwischen den Ionenpotentialen und Elektronegativitäten bzw. zwischen Verbindungspotentialen und Bildungswärmen in den Härteangaben und Dissoziationstemperaturen der Karbonate deutlich hervor.

Die beiden endothermen Spitzen des Dolomits fallen nicht mit den entsprechenden Spitzen des reinen CaCO_3 und MgCO_3 zusammen. Sie sind vielmehr gegeneinander verschoben, und zwar auf etwa 790 und 803° C. Die zwischen den aus den grösseren Ca-Ionen und den aus den kleineren Mg-Ionen bestehenden Schichten liegenden CO_3 -Schichten erleiden nämlich im Dolomit eine gewisse

Tabelle II
Elemente

Element	Gittertyp	Häufigste Valenz (<i>n</i>)	Atomradius (Å)	Ionenradius (Å)	Atompotential φ_a	Ionenpotential φ	Schmelzpunkt (C°)	Härte	
								Brinell	Mohs
Li	A-2	1	1,52	0,78	0,66	1,26	180	—	0,6
Na	A-2	1	1,86	0,98	0,53	1,03	97,9	0,07	0,4
K	A-2	1	2,31	1,33	0,43	0,75	63,5	0,037	0,5
Rb	A-2	1	2,43	1,49	0,41	0,67	39	0,022	0,3
Cs	A-2	1	2,62	1,65	0,38	0,60	28	0,015	0,2
Be	A-3	2	1,12	0,34	1,78	5,85	1285	60	—
Mg	A-3	2	1,60	0,78	1,25	2,57	651	30	2,5
Ca	A-1	2	1,96	1,06	1,02	1,88	851	13	2,0
Sr	A-1	2	2,11	1,27	0,95	1,58	771 (757)	—	—
Ba	A-2	2	2,17	1,43	0,92	1,40	704	42	—
B	—	3	0,97	0,20	3,08	15,00	2300	—	—
Al	A-1	3 (1)	1,43	0,57	2,1 (0,7)	5,24	659	16	3,0
Sc	A-1, A-3	3	1,51 (1,6)	0,83	1,98	3,61	1400 (1183)	—	—
Y	A-3	3	1,81	1,06	1,66	2,82	1490 (1221)	—	—
La	A-1 (β)								
	A-3 (α)	3	1,87	1,22	1,61	2,45	810-885	36	—
Ce	A-1 (β)								
	A-3 (α)	3	1,82	1,18	1,65	2,67	630-815	21	—
Nd	A-3 (α)	3	1,82	1,15	1,65	2,61	840	—	—
Pr	A-3 (α)	3	1,82	1,16	1,65	2,59 (3,0)	940	25	—
Lu	—	3	1,74	0,99	1,72	—	—	—	—
Th	A-1	4	1,80	1,10	2,22	3,52	1845	40	—
U	(A-20)	4 (6)	1,38	1,05	2,89	3,80 (4,35)	1690 (1150)	470?	—
C	(A-4, A-9)	4 (2)	0,77	0,15	5,18 (2,6)	26,66	3500	—	(10)
Si	(A-4)	4(2)	1,17	0,39	3,41 (1,8)	10,26	1414	—	—
Ti	A-1 (β)								
	A-3, A-2	4(3)	1,46	0,64	2,73 (2,05)	6,25 (4,35)	1720 (1788)	160	4,0
Zr	A-3 (α)								
	A-2 (β)	4	1,56	0,87	2,56	4,60	1845 (2036)	80	4,5
Hf	A-3	4	1,58	0,86	2,52	4,65	1975 (2084)	—	—

Element	Gittertyp	Häufigste Valenz (n)	Atomradius (Å)	Ionenradius (Å)	Atompotential ψ_a	Ionenpotential ψ	Schmelzpunkt (C°)	Härte	
								Brinell	Mohs
V	A-2	~ 3	1,30	0,65	2,31	4,65	1899 (2083)	260	
Nb	A-2	5 (4)	1,43	0,69	3,49 (2,8)	7,25	2500 (2483)	250	
Ta	A-2	5	1,43	0,68	3,49	7,25	2850 (2882)	30	7,0
Cr	A-2 (α)	3	1,25	0,64	2,4	4,65	1903 (1883)	70	(9,0)
Mo	A-2	4	1,36	0,68	2,93	5,85	2625 (2627)	160	(6,0)
W	A-2 (α)								
	A-15 (β)	6	1,36		4,4 (2,95)	15,00	3380 (3372)	250	(7,0)
Mn	A-12, A-13	2 (4)	1,18	0,91	1,69 (3,37)	2,2 (7,69)	1244 (1301)	—	6,0
Re	A-3	4 (7)	1,38	0,56	2,90 (5,1)	5,8	3170 (3226)	250	
Fe	A-1 (α)								
	A-3 (β)	2 (3)	1,24	(0,67) 0,83	1,61 (2,41)	2,41 (4,48)	1539 (1574)	45	4,5
Co	A-1 (β)	2 (3)	1,25	0,82	1,60 (2,40)	2,44 (4,6)	1495 (1618)	125	5,5
Ni	A-1 (α)								
	A-2 (β)	2(3)	1,24	0,78	1,61 (2,41)	2,56	1455 (1288)	70	4,0
Ru	A-3	4 (3)	1,33	0,65	3,0 (2,25)	6,15	2400 (2413)	220	6,5
Rh	A-1	4 (3)	1,34	(0,68)	2,99 (2,24)	(4,4)	1966 (2084)	110	
Pd	A-1	4 (2)	1,37	0,50	2,92 (1,46)	8,0	1555 (1452)	50	5,0
Os	A-3	4	1,35	0,67	2,96	5,95	2700 (3252)	—	7,0
Ir	A-1	4	1,35	0,66	2,96	6,06	2454 (2550)	—	6,5
Pt	A-1	4 (2)	1,38	0,52	2,90 (1,45)	7,18	1773 (1617)	50	4,5
Cu	A-1	2 (1)	1,28	0,83	1,56 (0,78)	2,41 (1,04)	1083	50	3,0
Ag	A-1	2 (1)	1,44	(1,13)	1,39 (0,69)	(0,89)	961	20	2,5
Au	A-1	1 (3)	1,44	1,37	0,69 (2,08)	0,73	1063	—	2,5
Zn	A-3 deform	2	1,33	0,83	1,50	2,41	419	35	2-2,5
Cd	A-3 deform	2	1,49	1,03	1,34	1,94	321	35	
Hg	(A-10)	1 (2)	1,50	(1,12)	0,67 (1,33)	0,7 (1,79)	—39	—	
Ga	(A-11)	3-1	1,22	0,62	2,46-0,82	4,84	30	—	1,5
In	(A-12)	3-1	1,62	0,92	1,85-0,62	3,26	156	1	1,0
Tl	A-1 (β)	1 (3)	1,70	1,49	0,59 (1,76)	0,67 (2,86)	303	3	1,0
	A-3 (α)			(1,05)					
Ge	(A-4)	4 (2)	1,22	0,44 (0,73)	3,28 (1,64)	9,09 (2,73)	959	—	6,5
Sn	(A-4, A-5)	2 (4)	1,40	0,93 (0,74)	1,43 (2,86)	5,41	232	4	2,0
Pb	A-2	2	1,75	1,32	1,14	1,51	327	3	1,5

Element	Gittertyp	Häufigste Valenz (n)	Atomradius (A)	Ionenradius (A)	Atompotential ψ_a	Ionenpotential ψ	Schmelzpunkt (C°)	Härte	
								Brinell	Mohs
N	(A-2,A-3)		0,70				44 und 953		
P	(A-17)		1,10						
As	(A-7)	3 (2)	1,25 (1,21)	0,69	2,4 (1,6)	4,33	814	—	,53
Sb	(A-7)	3 (2)	1,45 (1,41)	0,90	2,06 (1,38)	3,31	630	30	3,0
Bi	(A-7)	3?	1,55	1,20	1,93	2,50	271	9	2,5
O	—	-2	0,6 (0,66)	1,32	3,33 (3,0)	1,51	— 229	—	—
S	(A-16)	-2	1,04	1,74	1,92	1,15	112,8—119	—	2,0
Se	(A-8)	-2	1,16	1,91	1,72	1,05	220,2	—	2-2,5
Te	(A-8)	-2	1,43	2,11	1,40	0,94	452	—	2,5
F		-1	0,76? 0,64	1,33	1,31~	0,75	—223		
Cl	(A-18)	-1	1,07(0,99)	1,81	0,93	0,55	—100,5		
Br	(A-14)	-1	1,19(1,14)	1,96	0,84	0,51	—7,3		
J	(A-14)	-1	1,36(1,33)	2,20	0,73	0,45	+113,7		
He	(A-3)		—				—272		
Ne	A-1		1,60				—248,6		
Ar	A-1		1,91				—190		
Kr	A-1		2,01				—156,6		
X	A-1		2,20				—111,5		
Rn	—		—				—71		
H	(A-3)		0,46				—259		

Deformation, wodurch der Abstand Mg—O ab-, und der Abstand Ca—O etwas zunimmt. Die dem MgCO_3 entsprechende Bindungsenergie wird dadurch im Dolomit grösser, seine Dissoziation erfolgt nur bei höheren Temperaturen, während die CaCO_3 -Bindung des Dolomits etwas schwächer wird, seine Dissoziation bei einer etwas niedrigen Temperatur vor sich geht als die des reinen CaCO_3 .

Nach den Untersuchungen von FÖLDVÁRI-VOGL (im vorliegenden Heft der Acta Geologica) und von anderen Forschern kann durch Einwirkung von leichtlöslichen Kationen die dem MgCO_3 entsprechende Dissoziationstemperatur des Dolomits allmählich vermindert werden. Dieser Erscheinung kann eine praktische Bedeutung zukommen, da durch die bewusste Beeinflussung der Dissoziationstemperaturen der Wärmeenergiebedarf gewisser industrieller Röstungsverfahren zu vermindern wäre. Die besprochene theoretische Deutung der Erscheinungen kann eventuell zur Lösung auch dieser Frage beitragen.

Tabelle III
Verbindungen
(W = van der Waalsche Bindung)

	Ionares		Koalentes	Elektro- negativität der Kationen	Schmelz- punkt	Mohs'sche Härte
	Verbindungspotential					
I. Oxyde und Oxyalze						
(Elektronegativität des Sauerstoffs: 3,5)						
a) Oxyde						
1. Bromellit BeO	3,68	2,06	1,5	2530	~9	
2. Korund Al_2O_3	3,00	2,63	1,5	2050	9	
3. Hämatit Fe_2O_3	2,68	2,77	1,8	1765	5—6	
4. Ilmenit FeTiO_3	2,65	—	1,65, 1,6	—	5—6	
5. Spinell MgAl_2O_4	2,72	2,67	1,2, 1,5	2135	7,5—8	
6. Magnetit Fe_3O_4	2,47	2,64	1,65, 1,8	1521	5,5—6,5	
7. Cristobalit (und Quarz) SiO_2	1,38 >	1,7 (—2,2)	1,8	1710	7	
8. Rutil TiO_2	} 3,09	2,91 (2,68)	1,6	—	6—6,5	
9. Brookit TiO_2			1,6	—	5,5—6	
10. Anatas TiO_2	—	—	1,6	—	5,5—6	
11. Baddeleyit ZrO_2	2,54	2,85	1,4	—	6,5	
12. Uraninit UO_2	2,27	2,96	1,3	—	5—6	
13. Kassiterit SnO_2	2,82	2,47 (2,95)	1,8	—	6—7	
14. Pyrolusit MnO_2	1,74	2,56	1,4	—	6—6,5	
15. Zinkit ZnO	1,96	2,25	1,5	1670	4,8	
16. Cuprit Cu_2O	1,19	1,52	1,8	1235	3,5—4	
17. Valentinit $\left\{ \begin{array}{l} \text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ (W)} \\ \text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ (W)} \end{array} \right.$	} 2,32	2,62	1,8	656	2	
18. Senarmontit $\left\{ \begin{array}{l} \text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ (W)} \\ \text{As}_2\text{O}_3 \text{ (W)} \end{array} \right.$					2,5—3	
19. Arsenolith $\left\{ \begin{array}{l} \text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ (W)} \\ \text{As}_2\text{O}_3 \text{ (W)} \end{array} \right.$	2,64	2,75	2,0	—	1,5	
20. Claudetit $\left\{ \begin{array}{l} \text{Sb}_2\text{O}_3 \text{ (W)} \\ \text{As}_2\text{O}_3 \text{ (W)} \end{array} \right.$					2,5	
21. MgO	2,04	2,29	1,2	2800 (?)	5,5—6	
22. CaO	1,69	2,01	1,0	2570	—	
23. SrO	1,54	1,98	1,0	2430	—	
24. BaO	1,46	1,96	0,85	1932	—	
b) Silikate						
25. Zirkon ZrSiO_4	3,05	2,78	1,40	—	7,5	
26. Forsterit Mg_2SiO_4	2,17	(1,26)	1,20	1890	7	
27. Fayalit Fe_2SiO_4	2,07	1,53	1,65	1075	6,5	
28. Klinoenstatit $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	1,62	—	1,2	1657	6	
29. Diopsid $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	1,54	1,47	1,0 1,2	1391	5,6—6,5	

	Ionares	Kovalentes	Elektro- negativität der Kationen	Schmelz- punkt	Mohssche Härte
	Verbindungspotential				
30. Hypersthen $\text{FeMgSi}_2\text{O}_6$	1,60	1,49	1,65 1,2	1210	5—6
31. Augit $\text{Ca(Al, Mg, Fe)Si}_2\text{O}_6$...	1,63	1,41	1,0 usw.	1155	6
32. Aegirin $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$	1,65	1,40	0,9 1,8	950	6--6,5
33. Biotit $\text{K(Mg, Fe, Al)}_3\text{Si}_4$ $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1,47	—	0,8 usw.	880	2,5—3
34. Anorthit $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	1,52	1,45	1,0	1550	6
35. Albit $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	1,41	1,36	0,9	1190	6,5
36. Orthoklas KAlSi_3O_8	1,38	1,35	0,8	1170	6
37. Leucit KAlSi_2O_6	1,38	—	0,8	1686	5,5—6
38. Kaliophilit KAlSiO_4	1,41	1,35	0,8	1820	—
39. Nephelin NaAlSiO_4	1,44	—	0,9	1680	5,5—6
40. Topas $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH, F})_2$	2,65	—	1,5	—	8
41. Beryll $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{18}$	2,26	—	1,5	—	7,7
41a. Turmalin (Ca, Na, Mg) $(\text{Al, Mg, Fe, Mn, Li, Ti})_9$ $(\text{OH, F})_4(\text{BO}_3)_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$	~ 1,9	—	—	—	—

c) Sulfate, Wolframate, Karbonate usw.

42. Baryt BaSO_4	1,04	—	0,85	1580	3—3,5
43. Anglesit PbSO_4	1,10	0,91	1,6	—	3
44. Anhydrit CaSO_4	1,28	—	1,0	1480	3—3,5
45. Scheelit CaWO_4	1,22	0,8 3,01	1,0	—	4,5—5
46. Stolzit PbWO_4	1,04	0,85	1,6	1123	3
47. Wulfenit PbMoO_4	1,05	0,80	1,6	1065	3
48. Calcit (Aragonit) CaCO_3	1,33	—	1,0	1339	3 (4)
49. Strontianit SrCO_3	1,18	—	1,0	1497	3,5
50. Li_2CO_3	1,10	—	1,0	732	—
51. Salpeter NaNO_3	0,70	—	0,9	307	1,5—2

II. Halogenide

(Elektronegativitäten: F 4,0, Cl 3,0, J 2,6)

52. Steinsalz NaCl	0,79	—	0,91	804	2
53. Sylvit KCl	0,65	—	0,80	790	2
54. Kerargyrit AgCl	0,72	0,81	1,80	440	1,5
55. Jodargyrit AgJ	0,67	0,71	1,80	552	—
56. Fluorit CaF_2	1,13	1,21	1,00	1360	4
57. Kryolith Na_3AlF_6	1,28	—	0,90	1020	2,5—3

	Ionares	Kovalentes	Elektro- negativität der Kationen	Schmelz- punkt	Mohssche Härte
	Verbindungspotential				

III. Sulfide

(Elektronegativität des Schwefels : 2,5)

58. Molybdänit MoS_2 (W)	2,72	2,26	1,6	1195	1—1,5
59. Bismuthin Bi_2S_3 (W)	—	1,94	1,8	—	2
60. Pyrit FeS_2	1,57	1,81	1,65	685	6,5
61. Pyrrhotin FeS	1,78	1,76	1,65	1180	4,0
62. Arsenopyrit FeAsS	2,63	1,97	1,65	—	5,5—6
63. Chalkopyrit CuFeS_2	1,93 (1,77)	1,75 (1,74)	1,8 1,8	—	3,5—4
64. Chalkosin Cu_2S	1,99	1,6	1,80	—	2,5—3
65. Sphalerit ZnS	1,78	1,71	1,50	1049	3,5—4
66. Galenit PbS	1,34	1,53	1,60	1115	2,6
67. Antimonit Sb_2S_3 (W)	2,01	1,97	1,80	596	2
68. Realgar AsS (W)	2,74	2,15	2,00	310	1,5—2
69. Auropigment As_2S_3 (W)	—	2,28	2,00	320	1,5—2
70. Cinnabarit HgS	1,47	1,62 (1,29?)	1,00	—	3 (2—2,5)
71. Argentit Ag_2S	1,05	1,60	1,80	842	2—2,5
72. Covellin CuS	1,78	~ 1,74	2,00	—	1,5—2
73. Nickelin NiAs	(3,95)	1,60	—	—	5,5
74. Rammelsbergit NiAs_2	(3,72)	1,60	—	—	5,0—5,5
75. Chloanthit NiAs_{3-2}	—	1,60	—	—	5,0
76. Gersdorffit NiAsS	(2,67)	1,70	—	—	5,0
77. Ulmannit NiSbS	(2,34)	1,70	—	—	5,0—5,5
78. Cobaltin CoAsS	—	1,76	—	—	5,5
79. Linneit Co_3S_4	(1,56)	1,78	—	—	4,5—5,5

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde auf Grund theoretischer Überlegungen angenommen, dass die die Kristallisationsfolge bestimmende freie Energie der Verbindungen (Mineralien) direkt proportional der Zahl der Bindungselektronen (v) und umgekehrt proportional ihrem Kernabstand — also etwa der Radien der sich verbindenden Ionen bzw. Atomen (r) — ist. Man kann demnach aus diesen Angaben Potentialwerte der festen Verbindungen («Verbindungspotentiale») ableiten, die angenäherte Masszahlen der «unmittelbaren Bildungsenergie» der Verbindungen, d. h. Energien der sich unmittelbar verbindenden Ionen bzw. Atome und somit Masszahlen der wegen ihres meist verwickelten Baus bisher unbekannten freien Energien von Mineralien ergeben. Diese Potentialwerte weichen offenbar einerseits von den Bildungswärmen ab, die bekanntlich die Energie von nicht unmittelbaren Bildungsvorgängen aus neutralen Molekeln bzw. Atomen darstellen, andererseits von den Gitterenergiewerten und den eigentlichen EK-Werten, die die Energien des ebenfalls nicht unmittelbaren Bildungsvorganges aus freien gasförmigen Ionen

bei dem absoluten Nullpunkt angeben, und endlich auch von den aus Elektronegativitäten abgeleiteten Energieindizes, die auch keine Masszahlen der unmittelbaren Bildungsenergien bilden.

Das Verbindungspotential wird in erster Näherung durch die Formel:

$$\psi = \frac{a \frac{v_1}{r_1} + b \frac{v_2}{r_2} + c \frac{v_3}{r_3} + \dots}{a + b + c + \dots}$$

dargestellt, wo a , b und c die Zahl der verschiedenen Atomarten in dem Molekül bedeutet.

Der Quotient $\frac{v}{r}$ ist praktisch dem CARTLEDGESchen Ionenpotential (ψ_1, ψ_2 usw.) gleich.

Man kann zur Vereinfachung der Berechnungen ähnliche Werte (Atompotentiale, ψ_a) auch für die Atome in den kovalenten und metallischen Bindungen aufstellen. Dabei ist das Hauptproblem die in der vorliegenden Arbeit ausführlich besprochene Feststellung der Bindungselektronenzahl. Die Berechnung der Verbindungspotentiale kann also bei heteropolaren Verbindungen unmittelbar aus den Ionenpotentialen, bei den kovalenten und metallischen aus den Atompotentialwerten stattfinden:

$$\psi = \frac{-a\psi_1 + b\psi_2 + c\psi_3 + \dots}{a + b + c + \dots}$$

Die Verbindungspotentiale stehen in einem unmittelbaren Zusammenhange u. a. mit der Härte und mit dem Schmelzpunkt. Diese Zusammenhänge sind notwendigerweise stärker ausgeprägt als die bekannten Verhältnisse dieser Eigenschaften mit der Gitterenergie, Bildungswärme u. a.

Abb. 10 zeigt den Zusammenhang zwischen dem Schmelzpunkt (T in der absoluten Temperaturskala) der Elemente und deren Atompotential. Die Formel dieses linearen Zusammenhanges lautet:

$$T = 920 \psi_a - C,$$

wo C meist gleich 0 ist.

Ähnlicherweise zeigt Abb. 13 den Zusammenhang zwischen den Verbindungspotentialen und den Schmelzpunkten der wichtigsten mineralischen Verbindungen.

Bezüglich des Zusammenhanges zwischen Schmelzpunkt und Härte (Abb. 9 und 12) stellte es sich heraus, dass Abweichungen dabei meist auf einen Übergang der mehr heteropolaren Bindung bei gewöhnlicher Temperatur in eine mehr kovalente bei höherer Temperatur zurückzuführen sind. Die Möglichkeit einer Verallgemeinerung des Überganges der heteropolaren Verbindungen in kovalente bei Temperaturerhöhung wird hier näher besprochen. Die verhältnismässig niedrigen Schmelzpunkte der Fe-Verbindungen (Fayalith usw.), die scheinbar ihrer grossen Härte widersprechen, werden durch diesen Übergang der Bindungsart quantitativ abgeleitet.

Die Verbindungspotentialwerte verändern sich bei derselben chemischen Formel mit der Temperatur und mit dem Gitterbau (polymorphe Modifikationen) entsprechend der Veränderung der sich mit der Koordinationszahl und mit der Temperatur verändernden Atomabstände. Einige «Grenzverbindungen» (Quarz, Pyrit) und Schichtgittermineralien müssen auf Grund ihres Feinbaues durch Doppelpotentiale gekennzeichnet werden, die die Berechnung des scheinbar widersprechenden Verhaltens dieser Mineralien ermöglicht. Dadurch wird z. B. die grosse Härte, aber kleine Schmelztemperatur des Pyrits, die späte Auskristallisation, aber grosse Härte und Schmelztemperatur des Quarzes usw. quantitativ abgeleitet. Das Vergleich der Abb. 10 und 13 zeigt, dass die fraglichen Zusammenhänge bei den Elementen und bei den kovalenten, metallischen und heteropolaren Verbindungen auch quantitativ einander gleich sind. Das Verbindungspotential stellt somit einen für sämtliche feste Stoffe von metallischer, kovalenter und ionarer Bindung gültigen, allgemeinen Begriff dar.

Ähnliche angenäherte und miteinander gleiche Zusammenhänge bestehen zwischen den MOHSSchen Härten und den Atompotentialen der Elemente bzw. den Verbindungspotentialen der Verbindungen (Abb. 11 und 14).

Es wurden auch teils neue Zusammenhänge zwischen Ionenpotentialen und EK-Werten (Abb. 2), zwischen Ionenpotentialen und Elektronegativitätswerten (Abb. 3), zwischen Elektronegativitäten und Redoxnormalpotentialen (Abb. 4), zwischen Ionenpotentialen und den Diffe-

renzen der Ionenradien im Gitter und in wässrigen Lösungen (Abb. 5), zwischen den ersten Ionisationspotentialen und Schmelzpunkten (Abb. 6) und zwischen Ionen und Atompotentialen (Abb. 7) festgestellt bzw. näher erörtert.

Aus dem Zusammenhang in Abb. 3—4 können Elektronegativitätswerte, aus dem in Abb. 5 Radien hydratisierter Ionen genauer bestimmt werden. Abb. 1 ergibt den weiteren Ausbau des GOLDSCHMIDT'schen Kationenpotentialsystems der Sedimente durch Berücksichtigung der Anionenpotentiale.

Tab. I enthält die Potentialwerte der wichtigsten komplexen Anionen, Tab. II die Atom- und Ionenpotentiale der Elemente, Tab. III die ionar und kovalent berechneten Verbindungspotentiale der wichtigsten Mineralien.

SCHRIFTTUM

1. Fersman, A. E. : Energy indices in geochemistry. Dokl. Akad. Nauk, 2, 1935.
2. Fersman, A. E. : The EK-System. Dokl. Akad. Nauk, 2, 1935.
3. Wickman, F. E. : Some aspects of the geochemistry of igneous rocks and differentiation by crystallisation. Geol. Fören, Stockholm, Förh., 65, 1943.
4. Gruner, J. W. : An attempt to arrange silicates in the order of reaction energies at relatively low temperatures. Am. Min., 35, 1950.
5. Szádeczky-Kardoss, E. : Vorläufiges über Anionenpotentiale und Verbindungspotentiale. Acta Geol. II, 3—4, 1954.
6. Cartledge, G. H. : Studies on the periodic system. I. The ionic potential as a periodic function. J. Am. Chem. Soc., 50, 1928.
7. Goldschmidt, V. M. : Principles of distribution of chemical elements and rocks. Journ. Chem. Soc., 1937.
8. Mason, B. : Principles of geochemistry, New York—London, 1952.
9. Haissinsky, M. : Échelle des Électronegativités de PAULING et chaleurs de formation des composés inorganiques. Journ. Phys. et le Radium, 7, 1946.
10. Fyfe, W. S. : Isomorphism and bond type. Am. Min., 36, 1951.
11. Pauling, L. : The nature of the chemical bond and the structures of molecules and crystals. 2-nd edit., 1945.
12. Syrkin, V. V. and Dyatkina, M. E. : Structure of molecules and the chemical bond. New York—London, 1950.
13. Pauling, L. : General chemistry. San Francisco, 1949.
14. Szádeczky-Kardoss, E. : Über zwei neue Wertigkeitsregeln der Geochemie und die geochemische Gruppierung der Elemente. Acta Geol. I, 1952.
15. Lakatos, B. : Transition metal contraction and double contraction. Die Naturwissenschaften. 1954. 355—356.
16. Evans, R. C. : An introduction to crystal chemistry, Cambridge, 1939.
17. Stillwell, Ch. W. : Crystall chemistry. New York—London, 1938.
18. Szabó, Z.—Lakatos, B. : A periódusos rendszer új alakja és új periódikus függvények. (Die neue Form des periodischen Systems und neue periodische Funktionen. Nur ungar.) M. T. A. Kém. Tud. Oszt. Közl. 4, 1954.
19. Bragg, N. L. and West, J. : Proc. roy. Soc. A. 111, 1926 (Siehe bei Syrkin und Dyatkina).
20. Ramberg, H. : Chemical bond and distribution of cations in silicates. Journ. Geol., 60, 1952.
21. Shaw, D. M. : The camouflage principle and trace elements distribution in magmatic minerals. Journ. Geol., 61, 1953.
22. Beck, C. W. : DTA-curves of carbonate minerals. Am. Min., 35, 1950.
23. Huggins, M. L. and Sune, K. H. : Energy additivity in oxygen-containing crystals and glasses. Journ. Phys. Chem., 50 (1946), 319—328, 439—443.
24. Keller, W. D. : The bonding energies of some silicate minerals. Am. Min., 39 (1954), 783—792.

ПОТЕНЦИАЛ СОЕДИНЕНИЙ И ЕГО ОТНОШЕНИЕ К ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ И ТВЕРДОСТИ

Э. САДЕЦКИ-КАРДОШШ

Резюме

На основании теоретических соображений было установлено, что определяющая кристаллизационную последовательность свободная энергия соединений (минералов) прямо-пропорциональна числу электронов связи (v) и обратно-пропорциональна расстоянию между их ядрами — т. е. примерно, лучам соединяющихся ионов или атомов (r). Таким образом, можно вывести из этих данных потенциальные значения постоянных соединений («потенциалы соединений»), дающих приблизительные цифровые размеры «непосредственной энергии связи» соединений, т. е. энергии непосредственно соединяющихся ионов или атомов, и тем самым цифровые размеры неизвестных поныне, вследствие их чаще всего запутанной структуры, свободных энергий минералов. Эти потенциальные значения, очевидно, отклоняются, с одной стороны, от теплот образования, которые, как известно, представляют собой энергию посредственных процессов образования нейтральных молекул или атомов, а с другой, отклоняются также от значений решеточных энергий и настоящих значений EK , определяющих также энергии посредственного процесса образования из свободных газообразных ионов при абсолютной нулевой точке и, наконец, от показателей энергии, выведенных из электроотрицательности, также не образующих цифровых размеров непосредственных энергий образования.

Потенциал соединений изображается в первом приближении формулой :

$$\psi = \frac{a \frac{r_1}{v_1} + b \frac{r_2}{r_2} + c \frac{r_3}{r_3} + \dots}{a + b + c + \dots}$$

где a , b и c означает число различных родов атомов в молекуле. Частное $\frac{v}{r}$ равно практически ионному потенциалу *Картледжа*. Для упрощения вычислений можно установить подобные значения (атомные потенциалы) также и для атомов в ковалентных и металлических соединениях. При этом главной проблемой является установление числа электронов связи, подробно оговоренное в настоящей работе. Вычисление потенциалов соединений может быть, следовательно, произведено при разнополярных соединениях, непосредственно из ионных потенциалов, при ковалентных и металлических соединениях из атомно-потенциальных значений :

$$\psi = \frac{a\psi_1 + b\psi_2 + c\psi_3 + \dots}{a + b + c + \dots}$$

Потенциалы соединений стоят в непосредственной зависимости, между прочим, от твердости и от точки плавления. Эта зависимость естественно выражается ярче, чем общеизвестные отношения этих свойств к решеточной энергии, теплоте образования и т. д.

Рис. 10 изображает взаимную зависимость точки плавления (T в абсолютной температурной шкале) элементов и их атомного потенциала. Формула этой линейной зависимости следующая :

$$T = 920 \psi_a - C$$

где C чаще всего равно 0.

Подобным образом рис. 13 изображает связь между потенциалами соединений и точками плавления важнейших минеральных соединений. Сравнение рисунков 10 и 13 показывает, что упомянутые зависимости также и количественно тождественны для элементов и для ковалентных, металлических и разнополярных соединений. Потенциал соединений является тем самым общим понятием, имеющим силу для всех устойчивых веществ металлической, ковалентной и ионной связи.

Подобные приблизительные и взаимно равные между собой зависимости стоят между твердостью *Мооса* и атомными потенциалами элементов или же потенциалами соединений (рис. 11 и 14).

Относительно зависимости точки плавления и твердости оказалось (рис. 9 и 12), что отклонения в этом случае чаще всего являются последствием перехода более разнополярной связи при обыкновенной температуре в более ковалентную при более высокой температуре. Возможность обобщения перехода разнополярных соединений в ковалентные при повышении температуры рассматривается здесь подробнее. Сравнительно низкие точки плавления соединений *Fe* (фаялит и т. д.), кажущиеся противоречащими их высокой твердости, выводятся количественно этим переходом рода связи.

Величины потенциалов соединений изменяются при той же химической формуле, сообразно температуре и решеточной структуре (полиморфные модификации), соответственно изменениям атомных составов, изменяющихся по координационному числу и температуре. Некоторые «предельные соединения» (кварц, пирит) и слоисто-решеточные минералы должны быть обозначены двойными потенциалами, в связи с их внутренним строением, что делает возможным вычисление противоречивых на вид реакций этих минералов. Таким образом выводится количественно, например, значительная твердость, но низкая температура плавления пирита, позднее выкристаллизовывание, но притом значительная твердость и высокая температура плавления кварца и т. д.

Частью новые зависимости были установлены между ионными потенциалами и величинами *EK* (рис. 2), между ионными потенциалами и значениями электроотрицательности (рис. 3), между электроотрицательностями и нормальными окислительно-восстановительными потенциалами и разностями лучей ионов в решетке и в водных растворах (рис. 5), между первыми ионизационными потенциалами и точками плавления (рис. 6) и между ионными и атомными потенциалами (рис. 7).

С помощью зависимостей рис. 3–4 могут быть точнее определены электроотрицательные значения, а по зависимостям в рис. 5 — лучи гидратированных ионов. Рис. 1 дает дальнейшее развитие системы катионных потенциалов седиментов *Гольдшмидта*, принятием во внимание анионных потенциалов.

Таблица I содержит потенциальные значения важнейших комплексных анионов. Таблица II — атомные и ионные потенциалы элементов. Таблица III — ионарно и ковалентно исчисленные потенциалы соединений важнейших минералов.

ÜBER DIE ENERGETIK DER MAGMATISCHEN GESTEINS- UND ERZGEBILDE

Von

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

L. EÖTVÖS UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Eingegangen am 20. August. 1954

Die Energetik der flüssig-magmatischen Kristallisation wurde schon in einer vorläufigen Mitteilung des Verfassers [1] über die Verbindungspotentiale besprochen. Es wurde dort ausgeführt, dass eine Ableitung der magmatischen Kristallisation auf Grund der Ionenpotentiale nur unter Berücksichtigung von Nebenfaktoren — z. B. unter Einbeziehung der Konzentrationsänderungen und der Änderung des Ionenpotentials bei der Komplexbildung — möglich ist. Mit der Einführung des Verbindungspotentialbegriffes vereinfacht sich jedoch die Ableitung dieses ganzen Prozesses ausserordentlich und kann in Form der folgenden ganz streng erscheinenden Gesetzmässigkeit ausgedrückt werden:

Die Kristallisation der magmatischen Mineralien — und damit auch die magmatische Differentiation — erfolgt in der Reihenfolge der abnehmenden Verbindungspotentiale.

Das die empirischen Tatsachen am prägnantesten ausdrückende BOWENSche Kristallisationsschema erwies sich auf diese Weise einfach als Funktion der Verbindungspotentiale (siehe Abb. 1, erste Kolonne).

Damit gelangt diese seit ROSENBUSCH aktuelle Frage (siehe auch VOGT [2]) der magmatischen Gesteinsbildung zu einer klaren und eindeutigen Lösung.

Verwickelter erschien zunächst die Energetik der pegmatitisch-pneumatolytisch-hydrothermalen Kristallisation und somit auch die der praktisch wichtigsten magmatischen Vererzungen. Dies stellt bekanntlich eines der meist diskutierten Probleme der Erzlagerstättenlehre dar.

Zunächst sei bloss die Energetik der wichtigsten pneumatolytischen und hydrothermalen Bildungen besprochen. Auf einen gewissen verschwommenen Zusammenhang zwischen Kristallisationsfolge und Ordnungszahl der Elemente wies als erster NEWHOUSE [3] hin. KORDES [4] zeigte das Bestehen eines ähnlichen Verhältnisses zwischen Kristallisationsfolge und Dissoziationsdampfdruck, andere Forscher zwischen Kristallisationsfolge und Härte. Indessen konnten diese Zusammenhänge und überhaupt die Kristallisation der Erze weder auf Grund der EK-Werte von FERSMAN [5, 6], noch auf Grund der Ionenpotentiale (PUFFE [12]), noch auf den des GRUNERSchen Energieindexbegriffes [7] energetisch beleuchtet werden. Die Erze treten nämlich meist als metallische oder etwa kovalente

Verbindungen auf, für die diese rein ionar-heteropolaren Werte in der Mehrzahl der Fälle nicht verwendbar sind.

Gerade zur Kennzeichnung solcher Bindungen wurden jedoch die Begriffe des Atompotentials und des kovalenten Verbindungspotentials ausgearbeitet (siehe vorige Abhandlung) und auf Grund dieser Begriffe konnte tatsächlich die Frage der pneumatolytischen und hydrothermalen Erzbildung eindeutig abgeleitet werden.

Es besteht schon zwischen den Atompotentialen und der Ausscheidungsfolge der Elemente der fraglichen pneumatolytischen und hydrothermalen Metalle (EMMONSsche Reihe) ein gewisser Zusammenhang. Die pneumatolytische und hydrothermale Ausscheidungsfolge der Elemente ergibt sich nämlich annähernd als Funktion der Atompotentiale:

W	Mo	Sn	Bi	As	Au	Cu	Zn	Ag	Pb	Sb	Hg
3,7	2,93	2,86	1,93	2,4—1,6	2,08—0,69	1,56	1,6	1,39	1,14	(2,06?)	0,67

Wegen der Unsicherheit der an der Bildung beteiligten Elektronenzahl einiger Elemente (As, Sb, Au) bleibt jedoch die Eindeutigkeit dieses Zusammenhanges zur Zeit an zwei Stellen zweifelhaft. Aber auch theoretisch kann dieser Zusammenhang nicht eindeutig sein, da die Stelle einer gegebenen Kations in der Ausscheidungsfolge auch von dem Ionenpotential des Anions abhängt, mit dem sich das Kation verbindet.

Schon deshalb erscheint der Zusammenhang zwischen der Kristallisationsreihe der Mineralien von Erzlagerstätten und den Verbindungspotentiale dieser Mineralien viel deutlicher. Die Berechnung der Verbindungspotentiale der wichtigsten pneumatolytischen und hydrothermalen Erz- und Nichterzminerale ergibt folgende abnehmende Reihe:

Erzminerale		Nichterze	
2,47 : Kassiterit		2,65 : Topas	
2,27 : Uraninit		2,26 : Beryll	
2,26 : Molybdänit			
~1,97 : Arsenopyrit			
1,93 : Wolframit			
1,93 : Bismutin			
1,93 : Wismut			
1,76 : Pyrrhotin		1,90 : Turmalin	
1,75 : Kalkopyrit			
1,71 : Sphalerit		1,73 : Serizit	
1,53 : Galenit		1,63 : Kaolinit	
(1,97>) : Antimonit*	1,80—1,36 : Pyrit	1,57 : Montmorillonit	
(2,28>) : Auripigment*		1,50 : Rhodochrosit	
(2,15>) : Realgar*		1,40 : Ankerit	
1,29 : Cinnabarit		1,33 : Kalzit	
1,10 : Argentit		1,13 : Fluorit	
		1,04 : Baryt	

~ 2,2—1,38 : Quarz

* Mineralien mit Schichtgitter ohne metallische Hauptbindungen.

Es ist unmittelbar ersichtlich, dass diese abnehmende Reihe der Verbindungspotentiale der pneumatolytischen und hydrothermalen Mineralien etwa vollkommen ihrer bekannten schematisierten Ausscheidungsfolge entspricht. Die nichtmetallischen Schichtgitterminerale kristallisieren dabei ihren VAN DER WAALSSchen Bindungen entsprechend stark unter dem Energieniveau ihrer kovalenten Verbindungspotentiale, wie dies in der vorigen Abhandlung besprochen wurde.

Es ist dabei besonders hervorzuheben, dass die Verbindungspotentiale der nichtmetallischen, pegmatitisch-pneumatolytischen und hydrothermalen Mineralien (Topas, Beryll, Turmalin usw.) mit jenen der syngenetischen Erzminerale gut übereinstimmen.

Diese Reihenfolge der Nichterze entspricht übrigens auch der von STRINGHAM [8] aufgestellten Reihe der Ausscheidungstemperaturen.

Es darf also angenommen werden, dass auch für die Bildung der pneumatolytischen und hydrothermalen Erzminerale das Gesetz gilt, dass die Kristallisation im Wesen in der Reihenfolge der abnehmenden Verbindungspotentiale erfolgt.

Die Grenze der pneumatolytischen und hydrothermalen Erzbildung liegt etwa bei dem Energieniveau des Verbindungspotentials von 1,8.

Diese Grenze ist zugleich mit einer ziemlich deutlichen Lücke der fraglichen Mineralien in der Nähe dieses Energieniveaus dargestellt. Man sieht dementsprechend einen besonders grossen Unterschied zwischen den pneumatolytischen und hydrothermalen Nichterzminerale in Abb. 1. Eine ähnliche oder noch auffallendere Lücke ist bei diesem Energieniveau von 1,8 auch innerhalb der liquidmagmatischen Kristallisation vorhanden. Durch diese Lücke werden die liquidmagmatischen Neso- (Ortho)silikate von den Silikaten mit verknüpften SiO_4 -Tetraedern abgesondert. Auch innerhalb der metamorphen Umkristallisation ist bei diesem Energieniveau eine deutliche Lücke vorhanden, und zwar zwischen der II. und III. Stufe der BECKESchen kristalloblastischen Reihe [9]. Endlich scheint dieses Niveau in den Sedimentgesteinen eine obere Grenze sämtlicher primären hypergenen Mineralausscheidungen darzustellen.

Die Kristallisation nach abnehmenden Verbindungspotentialen gibt die Erklärung für jene empirische Regel, dass die Kristallisationsfolge der Erzminerale im Wesen in der Reihe ihrer abnehmenden Härte vor sich geht. Die Härte ist nämlich, ebenso wie die «Kristallisationskraft», der Schmelzpunkt und die Löslichkeit in erster Reihe eine Funktion des Verbindungspotentials, d. h. des Energieniveaus der Mineralien.

Diese Reihenfolge ist bekanntlich teils infolge von Rekurrenzen bzw. Rejuvenationen, teils infolge des stärkeren Hervortretens von kolloidalen bzw. undissoziierte Molekeln enthaltenden Lösungen statt echter Ionenlösungen meist schwankend und kann stetige Wiederholungen aufweisen. Die Kristallisation wird nämlich in den kolloidalen bzw. dissoziierten Molekeln enthaltenden Lösungen nicht mehr unmittelbar — nach der FERSMANSchen Auffassung durch die Gitterenergie, d. h. exakter durch das Verbindungspotential — bestimmt, vielmehr wäre hier — wie darauf SAUKOW [10] hinwies — die Gitterenergie (U) zum Teil um die Dissoziationsenergie (U) zu verringern: $U-D$, weil in diesen Lösungen auch undissoziierte Molekeln vorhanden sind. Diese Schwankungen können jedoch die Gültigkeit des nun auch theoretisch abgeleiteten allgemeinen Hauptkristallisationsschemas als ganzes nicht verwischen.

Interessant und von grosser Bedeutung ist der Umstand, dass nach der liquidmagmatischen Kristallisation mit ihren allmählich abnehmenden und etwa bei dem Energieniveau unter 1,38 abschliessenden Verbindungspotentialen die pneumatolytisch-hydrothermale Kristallisation wieder bei einem ganz hohen Energiewert von etwa 2,7 einsetzt, um nach einer langsamen Abnahme dieser Werte etwa bei dem Energieniveau von 1,0 zu enden. Das echte schriftgranitische Pegmatitstadium gehört dabei klar der liquidmagmatischen Folge an und stellt dessen energetischen Abschluss dar.

Die sog. vollständige magmatische Folge muss also energetisch in zwei scharf verschiedene und grundsätzlich voneinander abweichende Hauptstadien gegliedert werden, die in den Pegmatiten zusammentreffen und sich voneinander abgrenzen. Die Besonderheiten der pegmatitischen Mineralbildung sind eben durch dieses Zusammentreffen bedingt, wie weiter unten gezeigt wird.

Die zwei Hauptstadien unterscheiden sich nicht nur auf Grund der Verbindungspotentiale, sondern auch auf Grund von weiteren Kennzeichen. In dem ersten Hauptstadium, nämlich während der liquidmagmatischen Vor-, Haupt- und End-, sowie in dem überwiegenden Teil der pegmatitischen Kristallisation scheiden hauptsächlich Elemente mit verhältnismässig grossen Konzentrationen aus. Ihre Durchschnittskonzentration bezogen auf die Erdkruste sind auch im Falle der hier kristallisierenden erzbildenden Elemente grösser, und zwar meist viel grösser als 0,01% (100 g/t). Im zweiten, d. h. im pneumatolytisch-hydrothermalen Hauptstadium kristallisieren sich als kennzeichnende Elemente solche aus, deren Konzentration in der Erdkruste kleiner als 0,01% ist. Die späte Kristallisation der Mineralien mit dem verhältnismässig grossen Verbindungspotential des zweiten Hauptstadiums ist teils auch eine Folge ihrer sehr kleinen Anfangskonzentration in der Erdkruste bzw. im Magma.

Im ersten Hauptstadium kristallisieren zuerst hauptsächlich siderophile und leichte pegmatophile Elemente (Vorkristallisation), danach lithophile und pegmatophile Elemente (Haupt-, End- und Restkristallisation), wobei die Reihenfolge der Ausscheidung ihrer Erzminerale auch etwa eine Serie der gewissermassen allmählich abnehmenden Ordnungszahlen darstellt. Im zweiten Hauptstadium kristallisieren als charakteristische Bestandteile bekanntlich hauptsächlich die chalkophilen Elemente, die eine andere, neue, etwa am Anfang der Elementenreihe beginnende Reihe der abnehmenden Ordnungszahlen (siehe Tabelle) ergeben.

I. Liquidmagmatisch-pegmatitisches Stadium

a) Energieniveau : 3,0—2,3 ; Vorkristallisation :

Element	Ti	V	Cr	Pt-Metalle
Ordnungszahl.....	22	23	24	44—46 u. 76—78
Konzentration in der Erdkruste (g/t).....	6 000	150	200	0,016 + 0,056

b) Energieniveau: 2,3—1,38; Hauptkristallisation:

Element	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
Ordnungszahl	8	11	12	13	14	19	20	26
Konzentration in der Erdkruste (g/t)	472 000	26 000	21 000	88 000	276 000	26 000	36 000	51 000

II. (Pegmatitisch)-pneumatolytisch-hydrothermales Stadium

a) Energieniveau; 2,7—1,8; pegmatitisch-pneumatolytischer Abschnitt:

Element	Zr	Nb	Mo	Sn	SE	Hf	Ta	W	Bi	Tl	U
Ordnungszahl	40	41	42	50	57—71	72	73	74	83	90	92
Konzentration in der Erdkruste (g/t)	200	10	3	40	0,8—45	3,2	2	1	0,2	8	3

b) Energieniveau: 1,8—1,0; hydrothermaler Abschnitt:

Element	Fe	Co+Ni	Cu	Zn	Pb	As	Sb	Ag	Hg	Au
Ordnungszahl	26	27,28	29	30	82	33	51	47	80	79
Konzentration in der Erdkruste (g/t)	(51 000)	80+30	100	100	16	5	0,4	0,1	0,07	0,005

Die Edelmetalle verhalten sich wegen der Redoxverhältnisse hiervon etwas verschieden. Infolge ihrer grossen Ionisationsspannungen erscheinen sie hauptsächlich in gediegener Form, weshalb sie schon bei einem kleinen Redoxpotential endgültig ausgeschieden werden können: die Platinmetalle scheiden bekanntlich hauptsächlich in der Vorkristallisation aus, Gold und Silber dagegen wohl in dem »restmagmatischen« Stadium, doch ebenfalls viel früher als dies ihren Konzentrationen entsprechen würde.

Der Zusammenhang mit den Ordnungszahlen ist aber — wie eben erwähnt — gewissermassen auch bei den anderen magmatischen Erzbildungen gültig. Sämtliche Metalle der Vorkristallisation der basischen Magmen haben — die erwähnte Edelmetallengruppe des Platins ausgenommen — kleinere Ordnungszahlen als das Eisen: Ti 22, V 23, Cr 24. Die Ordnungszahlen der pegmatitischen Metalle der saueren Magmen sind dagegen allmählich grösser: Zr 40, Nb 41, Mo 42, Sn 50, Seltene Erde 57—71, Hf 72, Ta 73, W 74, Th 90, U 92.

Die beiden Hauptstadien stellen also nicht nur nach den abnehmenden Verbindungspotentialen, sondern, wenngleich viel verschwommener, auch nach den zunehmenden Ordnungszahlen ihrer Erzgebilde zwei selbständige Serien dar.

Hier sei zunächst die Frage der zunehmenden Ordnungszahlen näher besprochen. Die von NEWHOUSE [3] erwähnte Zunahme der Ordnungszahlen der hydrothermalen Elementenausscheidungsfolge ist offenbar eben auf die Abnahme der Konzentration zurückzuführen. Die Durchschnittskonzentrationen der Elemente in der Erdkruste nehmen nämlich, wie bekannt, mit den Ordnungszahlen — gemäss den geraden und ungeraden Ordnungszahlen zwei verschiedene Serien bildend — im allgemeinen allmählich ab.

Eine Ausnahme hiervon bildet das Blei, das nach seiner Ordnungszahl etwa zuletzt kristallisieren müsste, doch eben infolge seiner grösseren Konzentration viel früher in die Kristalle eintritt. Dies zeigt, dass in Wirklichkeit nicht die Ordnungszahl, sondern die Konzentration für die Ausscheidungsfolge ausschlaggebend ist.

Mit der Konzentrationsabnahme steht in erster Linie auch die FERSMANSche Regel im Zusammenhang, nach welcher für die Hauptkristallisation insbesondere

die Elemente mit geraden Ordnungszahlen, für die pegmatitischen Bildungen hingegen jene mit ungeraden Ordnungszahlen kennzeichnend sind.* Die Elemente mit ungeraden Ordnungszahlen sind nämlich der HARKINS—ODDOSchen Regel entsprechend seltener als jene mit geraden Ordnungszahlen, somit kulminiert ihre Kristallisation später. Das sich pegmatitisch anhäufende Beryllium mit seiner ausnahmsweise geraden Ordnungszahl zeigt, dass für die Kristallisationsfolge tatsächlich die Konzentration entscheidend ist, wobei die Ordnungszahl bloss als deren Funktion eine Rolle spielt.

Aus der entscheidenden Wirkung der Konzentration folgt schliesslich auch die Tatsache, dass in den Pegmatiten die Elemente vom Typ $q + 3$ häufiger, die vom q -Typ hingegen seltener sind als in den flüssig-magmatischen Gesteinen.

Die Reihenfolge der magmatischen Vererzung kann also vor allem auf zwei Hauptfaktoren zurückgeführt werden: auf die abnehmende Konzentration ihrer Elemente und auf das abnehmende Verbindungspotential ihrer Mineralien.

Aus alledem lässt sich die Folgerung ziehen, dass der sog. magmatische Ausscheidungsprozess eigentlich die Kristallisation von zwei selbständigen Systemen darstellt: das liquidmagmatische und pegmatitische Hauptstadium ist offenbar die Kristallisation der magmatischen Schmelze, das pneumatolytisch-hydrothermale Hauptstadium dagegen die einer wässerigen (fluiden und dann flüssigen) Lösung. Da im Pegmatitstadium beide Phasen unmittelbar in grösseren Mengen zusammentreffen, stellen sie oft Dreiphasenbildungen (Kristall, Schmelze und wässrige Lösung) dar, während die liquidmagmatischen und die pneumatolytisch-hydrothermalen Gesteine zumeist nur Zweiphasenbildungen sind.

Da die Schmelzflüssigkeiten eigentlich als gegenseitige Lösungen verschiedener Ionen angesehen werden können, bei denen keinem der Hauptionen eine besondere Rolle gegenüber den übrigen zukommt, können die Konzentrationen der Hauptionen im liquidmagmatisch-pegmatitischen Hauptstadium auch keine bemerkenswerte Rolle spielen: ihre Kristallisationsreihe wird praktisch allein durch das Verbindungspotential bestimmt. Hier ist erst bei den im Verhältnis zu den Hauptionen in kleinen Konzentrationen vorhandenen metallischen Elementen der magmatischen Erzgebilde der Vor- und Restkristallisation ein gewisser Einfluss der Konzentrationen (CLARKE-Zahlen) und damit der Ordnungszahlen zu bemerken.

Das pneumatolytisch-hydrothermale Hauptstadium stellt dagegen die Kristallisation einer wässerigen Lösung dar, in welcher die Mengen der gelösten Ionen klein im Vergleich zu der Menge des wässerigen Lösungsmittels sind. Hier erhalten also die Konzentrationen der gelösten Ionen gegenüber dem Lösungsmittel neben den Verbindungspotentialen eine massgeblichere Rolle bei der

*Im hydrothermalen Stadium kristallisieren dann wieder auch Elemente mit geraden Ordnungszahlen, diese gehören aber dem erwähnten zweiten Hauptstadium, welches eine vollständig unabhängige Kristallisationsfolge darstellt.

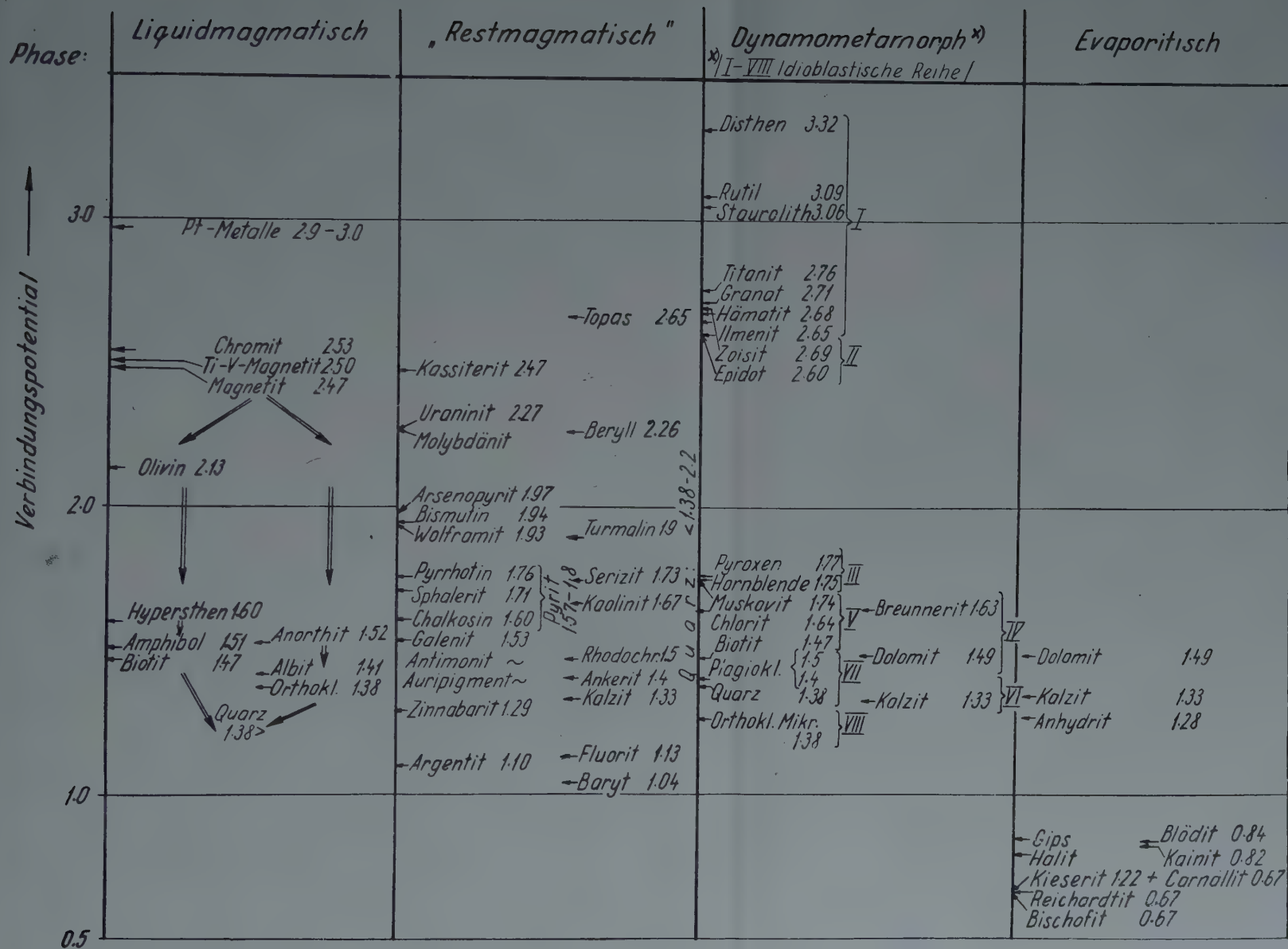


Abb. 1. Energetik der wichtigsten Gesteins- und Erzbildungen.

Entscheidung über die Ausscheidungsfolge, und damit kommt auch die Rolle ihrer Ordnungszahlen stärker zur Geltung.

Auf Grund der Verbindungspotentiale kann festgestellt werden, welche Mineralien sich aus der Schmelze und welche aus der wässerigen Lösung auskristallisierten. Im Pegmatitstadium kristallisieren z. B. Feldspat, Quarz, Turmalin usw. nebeneinander. Feldspäte und Quarz haben niedrige Verbindungspotentialwerte, gehören also zu den letzten Ausscheidungen der Schmelze des ersten Hauptstadiums. Turmalin, Beryll und ähnliche Mineralien haben grosse Verbindungspotentialwerte, sie sind also offenbar Produkte der zweiten (wässerigen) Lösungsphase. In der hydrothermalen Phase kristallisiert — offenbar schon aus wässriger Lösung — eine andere Generation der Kalifeldspäte (Adular) und Quarz bei vermindertem Energieniveau. Diese Generation hat dem anderen Ausscheidungssystem entsprechend bekanntlich auch eine ganz andere Kristalltracht als die liquidmagmatischen und pegmatitischen Feldspäte und Quarze.

Auf Grund der Verbindungspotentiale könnte man auch daran denken, dass bei der Bildung der Pegmatite die Mineralien der Lösungsphase mit grossen Verbindungspotentialen leicht die älteren Bildungen der Schmelzphase mit kleinen Verbindungspotentialen verdrängen. Auf Grund anderer Überlegungen wurden ähnliche Ansichten von SMIRNOW u. a. ausgesprochen.

Während der viskosen magmatischen und der im pegmatitischen Stadium schon gleichzeitig vorhandenen leichtflüssigen wässerigen Lösungsphase kann nur bei der zur Durchdringung der Nebengesteine besonders geeigneten wässerigen Phase über eine wesentlichere Lateralsekretion die Rede sein. Dementsprechend enthalten hauptsächlich nur die aus der pneumatolytisch-hydrothermalen Lösung ausgeschiedenen Mineralien nichtmagmatische, dem Nebengestein entstammende Elemente, und zwar allmählich desto stärker, je grösser die Entfernung vom Magma ist. Die Mineralien der gleichalterigen Schmelzphase sind jedoch hauptsächlich echten tiefmagmatischen, juvenilen Ursprungs, da eine Durchsickerung des Nebengesteins durch die viskosere Schmelze nur in geringem Ausmass möglich ist.

Die Bildungen der pneumatolytisch-hydrothermalen Lösungsphase gehen also allmählich in die sedimentären Bildungen der exogenen Lösungen über, so dass die dem Ursprung nach teilweise, geoenergetisch jedoch vollständig zu den exogenen Gesteinsbildungen gehören. Allein durch die im Verhältnis zur Umgebung allzu grossen Temperatur werden die pneumatolytisch-hydrothermalen Bildungen untrennbar an die magmatischen Produkte gebunden. Dies zeigt, wie berechtigt die Grundlagen beider Auffassungen in der alten Streitfrage des aszendenten oder deszenderten Ursprungs der hydrothermalen Erzbildungen waren.

Schliesslich sollen die energetischen Verhältnisse der drei grossen Gesteinsserien verglichen werden (Abb. 1). Bezüglich der liquidmagmatischen Serie sei auf die Daten der vorläufigen Mitteilung verwiesen, bezüglich der nachliquid-

magmatischen auf den vorliegenden Aufsatz und bezüglich der Sedimentgesteine auf eine in Vorbereitung stehende Mitteilung in Tschermacks Mineralogischen Petrographischen Mitteilungen. Dieser Vergleich gestattet die Folgerung, dass die Kristallisation der magmatischen, metamorphen und Ablagerungsgesteine und somit im Wesen die Bildung der ganzen Erdkruste nach denselben energetischen Gesetzen verläuft, wobei das der freien Energie der sich bildenden Mineralien proportionale Verbindungspotential als Masszahl verwendet werden kann. Zusammenfassend: Schmelzpunkt, gewissermassen Härte und Löslichkeit der Mineralien (ohne VAN DER WAALSSchen Bindungen), sowie ihre Kristallisationsfolge innerhalb eines Systems wird durch das Verbindungspotential ziemlich eindeutig bestimmt, nicht aber die Kristallisationstemperatur.

ZUSAMMENFASSUNG

Auf Grund der Verbindungspotentiale der wichtigsten magmatischen und «restmagmatischen», d. h. pegmatitisch-pneumatolytisch-hydrothermalen Mineralien konnte festgestellt werden, dass die Kristallisation nicht nur bei den liquidmagmatischen Gesteinen, sondern auch bei den restmagmatischen Erz- und Nichterzmineralien in der Reihe der sich allmählich abnehmenden Verbindungspotentiale erfolgt. (Dies erklärt auch die bekannte alte empirische Regel, dass die Kristallisationsfolge der Erzminerale im Wesen etwa in der Reihe ihrer abnehmenden Härte stattfindet.) Die Verbindungspotentiale der Erzminerale von metallischer bzw. kovalenter Bindung ist etwa gleich denen der syngenetischen Nichterzmineralien mit eher heteropolarer Bindung.

Ogleich sich auch ein verschwommener Zusammenhang der Kristallisationsfolge der restmagmatischen Elemente (EMMONSSche Reihe) mit ihren Atompotentialen zeigt, kann eine solche Elementenfolge theoretisch nicht als eindeutig angesehen werden, da die Stelle der Kationen in der Ausscheidungsfolge auch von den Ionenpotentialen der sich mit ihnen verbindenden Anionen abhängt.

Nach der Kristallisation der liquidmagmatischen Mineralien in der Reihe der allmählich bis unter dem Wert von 1,38 abnehmenden Verbindungspotentiale setzt die Kristallisation der «restmagmatischen» Mineralien wieder bei einem ganz hohen Verbindungspotentialwert von etwa 2,7 ein. Dies zeigt, dass die sog. vollständige magmatische Kristallisation aus zwei (und nur zwei) voneinander ganz unabhängigen Phasen erfolgt: einerseits aus der magmatischen Schmelze, die mit der schriftgranitischen Kristallisation ausklingt, andererseits aus der «restmagmatischen» wässrigen Lösung, die mit der Bildung von Turmalin, Beryll usw. schon in dem pegmatitischen Stadium noch während der Kristallisation der silikatischen Schmelze anfängt, und dann durch die pneumatolytische und hydrothermale Kristallisation allmählich in die exogene Mineralbildung übergeht. Dabei wird die Rolle der aus den Nebengesteinen ausgelösten Elemente stets grösser. Das «restmagmatische» Stadium gehört also dem Ursprung nach teilweise, geoenergetisch aber vollständig der exogenen Gesteinsbildung an und ist hauptsächlich nur durch die erhöhte Temperatur untrennbar an die magmatischen Prozesse gebunden.

Auf Grund der Verbindungspotentiale kann übrigens stets festgestellt werden, welche Mineralien sich aus den ersten und welche sich aus der zweiten Phase auskristallisierten.

Die beiden Hauptstadien stellen auch auf Grund der Konzentrationen und der Ordnungszahlen zwei unabhängige, allmählich ablaufende Prozesse dar (siehe Tab. auf Seite 166–167). Die Kristallisation der Erzminerale beider Hauptstadien erfolgt ziemlich parallel den abnehmenden durchschnittlichen Konzentrationen der fraglichen Elemente in der Erdkruste. Da aber die Konzentrationen im allgemeinen mit den zunehmenden Ordnungszahlen parallel abnehmen, stellt die Kristallisationsreihe der Erzminerale zugleich auch etwa eine Reihe der zunehmenden Ordnungszahlen dar.

Die Konzentration kann aber nur in solchen Fällen massgebend sein, wenn die gelösten Elemente vom Lösungsmittel zu unterscheiden sind, z. B. bei den erzbildenden Elementen der pneumatolytischen und hydrothermalen wässrigen Lösungen und bei den im Verhältnis zum silikatischen Anteil des Magmas in sehr kleiner Menge vorhandenen liquidmagmatischen erz-

bildenden Elementen. Bei den Hauptelementen des liquidmagmatischen Hauptstadiums ist dagegen eine solche Abhängigkeit von der Konzentration und von der Ordnungszahl nicht wahrzunehmen, weil dabei keine gelöste Substanzen vom Lösungsmittel zu unterscheiden sind.

Die Reihenfolge der magmatischen Vererzung kann also auf zwei Hauptfaktoren zurückgeführt werden: auf das abnehmende Verbindungspotential ihrer *Mineralien* und auf die abnehmende Konzentration (und damit etwa zunehmende Ordnungszahl) ihrer *Elemente*.

Abb. 1 zeigt, dass nicht nur die Kristallisation der magmatischen und «restmagmatischen» Gesteine und Erze, sondern auch die BECKESCHE idioblastische Reihe der metamorphen Umkristallisation und schliesslich auch die (bisher untersuchten) sedimentären Bildungen, namentlich die marinen salinaren Evaporiten in der Reihenfolge der abnehmenden Verbindungspotentiale stattfindet.

Das Energieniveau 1,8, das die Verbindungspotentialgrenze der pneumatolytischen und hydrothermalen Bildungen ist, scheint auch bei der liquidmagmatischen und metamorphen Kristallisation als eine scharfe Grenzzone zu fungieren und stellt zugleich die Oberkante der exogenen Mineralbildungen dar.

SCHRIFTTUM

1. Szádeczky-Kardoss, E.: Vorläufiges über Anionenpotentiale und Verbindungspotentiale, Acta Geol. Acad. Sci. Hung., II. 3—4, 1954.
2. Vogt, J. H. L.: Die physikalisch-chemischen Gesetze der Kristallisationsfolge in Eruptivgesteinen. Tscherma's Min. Petr. Mitt., 25, 1905, 25, 1906, 27, 1908.
3. Newhouse, W. H.: The time sequence of hypogene ore mineral deposition. Econ. Geol., 23., 1928
4. Kordes, E.: Die Beziehungen zwischen den Dissoziationsdampfdrücken von Sulfiden und ihrer Ausscheidungsfolge an magmatogenen Erzlagernstätten. Min. Petr. Mitt., 46, 1935.
5. Fersman, A. E.: Energy indices in geochemistry. Dokl. Akad. Nauk, 2, 1935.
6. Fersman, A. E.: The EK-System. Dokl. Akad. Nauk, 2, 1935.
7. Gruner, J. W.: An attempt to arrange silicates in the order of reaction energies at relatively low temperatures. Am. Min., 35, 1950.
8. Stringham, B.: Fields of formation of some common hydrothermal alteration-minerals. Econ. Geol., 47, 1952.
9. Becke, F.: Mineralbestand und Struktur der Kristallinen Schiefer. Denkschr. Akad. Wiss., Wien, 1903.
10. Saukow, A. A.: Geochimija, Moskva, 1950.
11. Smirnow, S. S.: siehe in Saukow (10).
12. Puffe, E.: Mineralfolge auf den Lagerstätten und Atombau. Fortschr. d. Min., 28, 1949.

К ВОПРОСУ ОБ ЭНЕРГЕТИКЕ МАГМАТИЧЕСКИХ ГОРНЫХ ПОРОД И РУДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

САДЕЦКИ-КАРДОШ

Резюме

На основании потенциалов соединений важнейших магматических и «остаточно-магматических» т. е. пегматитово-пневматолитически-гидротермальных минералов можно было установить, что кристаллизация происходит в порядке постепенно уменьшающихся потенциалов соединений не только при жидко-магматических горных породах, но и при остаточно-магматических рудных и нерудных минералах. (Это объясняет старое эмпирическое правило, что кристаллизационная последовательность рудных минералов происходит по существу в порядке их уменьшающейся твердости.) Потенциалы соединений рудных минералов металлической или ковалентной связи приблизительно равны потенциалам сингенетических нерудных минералов разнополярной связи.

Хотя неясная связь кристаллизационной последовательности остаточно-магматических элементов (ряд Эммонса) с их атомными потенциалами заметна, все же такая серия элементов не может считаться теоретически однозначной, так как положение катионов в ряде выделения зависит также от ионных потенциалов соединяющихся с ними анионов.

После кристаллизации жидко-магматических минералов в серии постепенно уменьшающихся до значения ниже 1,38 потенциалов соединений, кристаллизация остаточно-магматических минералов снова возобновляется при очень значительной величине потенциала соединения, приблизительно в 2,7. Это означает, что так называемая полная магматическая кристаллизация состоит из двух (и только двух) фаз, совершенно независимых друг от друга: с одной стороны, магматической плавки, которая заканчивается письменной гранитной кристаллизацией, с другой — остаточно-магматического водного раствора, начинающегося уже в пегматитовой стадии, с образования турмалина, берилла и т. д., еще во время кристаллизации силикатных сплавов, и затем постепенно переходит через пневматолитическую и гидротермальную кристаллизацию в экзогенное образование минералов. При этом роль элементов, выделенных из вмещающих пород, постоянно возрастает. Следовательно, «остаточно-магматическая» стадия по своему происхождению частично, а геоэнергетически вполне относится к экзогенному образованию горных пород и связана неразрывно с магматическими процессами, главным образом, лишь повышенной температурой.

На основании потенциалов соединений можно, впрочем, всегда установить, какие минералы выкристаллизировываются из первой стадии и какие из второй.

Обе главные стадии представляют также, на основании концентраций и порядковых чисел, два независимых постепенно протекающих процесса (смотри таблицу на странице 166—167). Кристаллизация рудных минералов обеих главных стадий происходит, приблизительно, параллельно уменьшающимся средним концентрациям данных элементов в земной коре. Так как, однако, концентрации в общем уменьшаются параллельно с возрастающими порядковыми числами, то кристаллизационный ряд рудных минералов представляет в то же время, приблизительно, ряд возрастающих порядковых чисел, как это уже указал Ньюхауз относительно гидротермальных образований руд.

Концентрация, однако, может стать решающей лишь в таких случаях, когда растворенные элементы могут быть различены от растворителя, например, при образующих рудных элементах пневматолитических и гидротермальных водных растворов и при жидко-магматических рудообразующих элементах, выступающих в очень незначительном количестве по сравнению с силикатной долей магмы. Для главных элементов жидко-магматической главной стадии, напротив, такая зависимость от концентрации и от порядкового числа не замечается, потому что в этом случае нельзя отличить никаких растворенных веществ от растворителя.

Порядковая серия магматического **оруденения** может быть, следовательно, сведена к двум главным факторам: к уменьшающемуся потенциалу соединения ее **минералов** и к уменьшающейся концентрации (и вместе с тем, пожалуй, возрастающему порядковому числу) ее **элементов**.

Рис. 1 показывает, что не только кристаллизация магматических и «остаточно-магматических» горных пород и руд происходит в порядке уменьшающегося потенциала соединений, но также и идиобластовая серия метаморфной перекристаллизации Бекке и, наконец, также (до сих пор изученные) осадочные образования, особенно морские солевые эвапориты.

Уровень энергии 1,8, составляющий границу потенциала соединений пневматолитических и гидротермальных образований, представляет, повидимому, резкую границу зону также и при жидко-магматической и метаморфной кристаллизации и является в то же время верхним пределом экзогенных минеральных образований.

DIE ENTSTEHUNG DER WILLEMITPHASE BEI DER RÖSTUNG UNGARISCHER ZINKSCHLICHE

Von
K. I. SZTRÓKAY

L. EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Eingegangen am 5. September 1954

Bei der versuchsweisen Verarbeitung der in Gyöngyösoroszi (Mátragebirge) aufgeschlossenen Pb-Zn-Erze wurde die Gewinnung des Zinkmetalls durch eine unerwartete Erscheinung behindert. Die vom Forschungsinstitut für Metallindustrie ausgeführten Versuche ergaben nämlich, dass sich bei der Abröstung einzelner Chargen flotierten Sphaleritschliches ausser der Entstehung von ZnO auch eine nicht näher bestimmbare, sich in Säure leicht zersetzende Silikatphase bildete, die bei der Behandlung des Röstgutes mit Schwefelsäure eine Gelbildung hervorrief und die elektrolytische Gewinnung des Zinks verhinderte.

Zur Klarstellung der Frage war eine eingehende mineralogische Untersuchung notwendig, um zu entscheiden, mit welcher neuen Kristallphase des mehrere Komponenten enthaltenden Schliches man es bei der angewandten Röstungstemperatur von 700—720° C zu tun hatte.

1.

Vor der Prüfung der Erzaufbereitungs- und Metallgewinnungsprodukte schien es angezeigt, zuerst das Ausgangsmaterial, das ursprüngliche Sphaleriterz und die tauben Mineralien der Gangfüllung zu untersuchen und zu bestimmen, um so die während des Mahlens, Flotierens und Röstens eingetretenen Veränderungen der Form und Substanz dieser Mineralgesellschaft bis zum Ende verfolgen zu können.

Der Sphalerit des unter epithermalen Verhältnissen entstandenen Gangkörpers weist mehrere Generationen auf, die sich in erster Linie in ihrem Fe-Gehalt voneinander unterscheiden. Von den mit Fe gesättigten marmatitartigen Erzen bis zu den ganz hellgelben Varianten sind alle Grade vertreten, ja selbst innerhalb der einzelnen Sphaleritkristalle hatte der isomorphe Einbau der Fe-Kationen zwischen weiten Grenzen stattgefunden. Ein anderes wesentliches Merkmal ist, dass die in den hydrothermalen Sphaleriten sonst üblichen Chalkopyriteinschlüsse im untersuchten Erzmaterial selten waren. Da der

Sphalerit eine recht einheitliche, verhältnismässig einschlussarme Ausbildung zeigt, war für den geringen, kaum 1%igen Kupfergehalt des Flotationprodukts die Erklärung gefunden. Infolgedessen konnte auch von einer Berücksichtigung des Kupfers unter den eventuellen Kationen der neuen Silikatphase abgesehen werden.

Unter den tauben Mineralien des ursprünglichen Ganggesteins gehörte der überwiegende Teil den verschiedenen Abarten des Quarzes an. (Die übrigen Gangmineralien, wie z. B. Kalzit, Dolomit, Kaolin, Serizit, Fluorit, Gips usw. spielen eine ganz untergeordnete Rolle und dürfen bei der Erklärung des erwähnten Verhaltens des Zinkschlüchles ausser acht gelassen werden.) Die Bildung der Erze von Gyöngyösoroszi erfolgte bei einer verhältnismässig niedrigen Temperatur und dieser genetische Umstand drückte dann seinen Stempel stark auf die allgemeine Textur der Gangfüllung auf. Es ist bekannt, dass im Laufe des hydrothermalen Prozesses die Ausscheidung des SiO_2 anfänglich aus ionaren und molekularen Solen in Form von Zusammenballungen aus Mizellen vor sich geht. Später geht dieser Vorgang in die Bildung von wasserhaltigem Kieselgel über, aus dem schliesslich stufenweise wasserfreier, kristalliner Quarz wird. In den älteren und bei höheren Temperaturen entstandenen Ausbildungen der geologischen Zeiten ist kaum noch eine Spur der Gelstruktur vorhanden, meistens sind selbst die feinkörnigen oder faserigen Kryptokristallhaufen selten (und wenn solche gegebenenfalls vorhanden sind, so stellen sie die Produkte nachträglicher Prozesse dar). Demgegenüber enthalten die jüngeren Ausscheidungen, die sich bei niedrigeren Temperaturen gebildet haben, in grösserer Menge kryptokristalline und gelartige Quarzvarianten. Dies ist auch in Gyöngyösoroszi der Fall. Hier folgen im massenweise vorkommenden Gangquarz die einzelnen Varianten in Streifen und Bändern angeordnet aufeinander. Diese Bänder lassen sich auf Grund ihrer einheitlichen Struktur meistens auch mit dem blossen Auge gut voneinander unterscheiden. Hier sei von einer ausführlichen Schilderung der mikroskopischen Untersuchungsergebnisse abgesehen und lediglich die Charakterisierung einiger genetischer Momente gegeben. Vor allem können mehrere Stufen der Kristallisation des Gelquarzes festgestellt werden. Den fortgeschrittensten Zustand weist das aus gut abgegrenzten, mehrere Millimeter grossen, nebeneinander orientiert angeordneten Kristallen bestehende Material der Quarzbänder auf (der von G. G. GRUSCHKIN und I. G. HELWAS in ihrer Arbeit über den hydrothermalen Quarz [1] «Kammquarz» genannt wird). Doch selbst auf dieser Stufe fällt noch an dem einen Pol die bogenförmig geluppte Zeichnung der Kristallgrenzen in die Augen, während gegen den anderen Pol zu die rhythmischen Querstreifen der kolloidalen Sphalerit- und Pyriteinschlüsse das Aussehen bestimmen. Dieses Bild zeugt bereits für eine höhere Stufe der Umkristallisation des feinkörnigen Materials bzw. zu seiner Umbildung zu einem Einkristall. Doch war der überwiegende Teil des Gangquarzes nicht einmal bis

zu diesem Zustand gelangt. Er besteht aus einem Haufen meistens mosaikartiger, zum Teil auch gelartiger Körner. Körniger und faseriger Chalzedon, stellenweise Kieselsäure von metakolloidem Charakter, füllen den Raum zwischen den kristallisierten Körnchen aus. Die streifenartige Struktur des Gangquarzes entsteht den Zeichen nach so, dass sich das Verhältnis zwischen den stärker kristallisierten Teilen und den diese miteinander verbindenden, eher gelartigen Zwischenräumen streifenweise ändert. Doch auch in der Folge dieser Streifen ist keine eindeutige Zunahme oder Abnahme der Kristallisation zu erkennen. Charakteristisch für den Aufbau ist eine unregelmässige Wiederholung von Sprüngen und Rückfällen. Die meisten hydrothermalen Gangbildungen — so auch der überwiegende Teil der Erzgänge von Gyöngyösoroszi — entstanden in sich öffnenden Spalten, wodurch in der Konzentration der emporquellenden Lösungen Schwankungen und in der Ausscheidungen der Erze und tauben Gesteine eine gewisse Rhythmik hervorgerufen wurden. Doch selbst innerhalb der überwiegend aus Kieselsäure bestehenden Stadien kam es infolge der kleineren Temperatur- und Druck- bzw. Konzentrationsschwankungen zur Ausbildung verschiedener Stufen des kolloidalen Zustandes, was natürlich einen wesentlichen Einfluss auf den Gang der Kristallisation ausübte.

In den Streifen von vorwiegend gelartigem Charakter verdient neben den bekannten Gebilden von sphärolithischer faserig-körniger Textur jenes Bild eine besondere Beachtung, in dem sich das eine spezifische Moment des im Gel abgelaufenen Prozesses erkennen lässt: im schwach anisotropen mosaikartigen Quarzmaterial befinden sich kleine, vollkommen isotrope Kügelchen von einem Durchmesser von 0,02–0,05 mm. Diese Kügelchen sitzen in jedem Falle in kleineren oder grösseren, aus Zusammenschrumpfungen entstandenen Hohlräumen von unregelmässiger Form, wobei sich in ihrem Inneren eine Masse sehr feiner (nur wenige μ grosser), halb opaker Erzkörnchen angehäuft hat. Ein anderes Merkmal innerhalb der ebenfalls streifenartigen Teile ist, dass sich in dem teilweise isotropen Material von dichter Textur kreisförmige, ovale oder nierenförmige Formen abzeichnen, die einen Durchmesser von 0,2–0,3 mm aufweisen. Das Innere dieser auf eine typische Gelstruktur hindeutenden Formen ist gleichfalls hohl, doch befindet sich im Hohlraum keinerlei Füllmaterial oder Überreste von diesem. Ihre äusseren Abgrenzungen sind nur auf Grund eines sehr schwachen Lichtbrechungsunterschiedes zu erkennen.

Eine wichtige Beobachtung war, dass sich in den mit Gelquarz ausgefüllten Feldern und in ihrer Umgebung gleichmässig verstreute, feine Sphaleritteilchen und andere opake Körnchen anhäufen. Auch das Innere von dem mehr kristallisierten Quarz enthält reichlich kleine Erzeinschlüsse. Es dürfte richtiger sein, dieses Bild so zu deuten, dass nach der Ausscheidung des heterogenen Kolloids in diesen Teilen nur eine geringere Kristallisation (Homogenisierung, «Reinigung») stattfand und dass die enge Verflechtung des noch zum grössten

Teil im Zustand von Kieselgel befindlichen Materials mit den fein verstreuten Erzkörnchen hiervon herrührt.

2.

Aus den in den einzelnen Stadien der experimentellen Erzaufbereitung gewonnenen Produkten standen mehrere Serien von gemahlenem Erzpulver, dessen Sphaleritschliche und das Röstgut des letzteren zur Verfügung. Beim noch vollständigen Mahlgut wurde die wichtige Beobachtung gemacht, dass die sich gallertartig verhaltenden Proben verhältnismässig reichlich die oben-erwähnten Gelquarzbruchstücke, insbesondere die Kügelchen enthalten, die in bezug auf ihre Struktur, Abmessungen und Formen vollständig mit den weiter oben beschriebenen übereinstimmen. Dass die Körper unversehrt blieben und ihre Form beibehielten, ist dem Umstande zuzuschreiben, dass die recht gleichmässige Korngrösse des Mahlgutes gerade zwischen 0,02 und 0,05 mm fiel, d. h. eben den Abmessungen der Gelquarzkügelchen entsprach. In diesen Proben kamen ausserdem auch andere Körnchen von völlig isotropem Verhalten, faserige Chalzedonarten sowie andere körnige Varianten mit dichter Textur in grosser Zahl vor.

Die sich nicht gallertartig verhaltenden Proben besaßen im allgemeinen eine gröbere Körnung bzw. bestanden aus zwei auffallend voneinander verschiedenen Fraktionen. 25% der Körnchen gehörte der Fraktion von 0,3 bis 0,1 mm an, der Rest in die Fraktion mit einem Körnchendurchmesser von weniger als 0,01 mm. Hier fehlten die kugelförmigen Gelquarze vollständig, doch stimmten die anderen Merkmale im allgemeinen mit denen der übrigen Proben überein. Da in den ein zweierlei Verhalten zeigenden Mahlgutproben die Verhältnisse der Körnchenverteilung konsequent diese Abweichung aufwiesen, stellte es sich heraus, dass die gleichmässige und entsprechende Einstellung der Körnchengrösse im Mahlgut bei der Metallgewinnung keineswegs belanglos ist. Bei nicht entsprechender Einstellung werden nämlich — wie auch die mikroskopischen Beobachtungen bewiesen — die im Laufe der Flotation eingetretenen Zusammenballungen beeinflusst, so dass eine ungünstige bzw. unerwünschte Menge tauben Materials (hauptsächlich Quarz) in das Flotationsprodukt gelangen kann. Es ist ferner von Wichtigkeit, dass sich die Körnung je besser an die Abmessungen der im kieselhaltigen Material als Einschlüsse vorkommenden feinen Erzkörnchen anpasst, um so ihre je vollständigere Freierwerdung zu erreichen, wodurch dann die Wirksamkeit der Röstung erhöht wird. Günstig, wenngleich vom Gesichtspunkt der gewinnbaren Metallmenge nicht vorteilhaft, ist das Mahlen auf verhältnismässig grössere Körner, weil dann die feineren Teilchen von einer dickeren Hülle umgeben sind und so keine störende Wirkung ausüben können (ungefähr diese Situation ergab sich

bei den aus zwei Fraktionen bestehenden, sich nicht gallertartig verhaltenden Schlichen).

Über die Zusammenballungen aus den in den Schlich gelangten Gangarten und dem Erz bzw. über die beim Rösten eingetretenen Veränderungen dieser Zusammenballungen geben die Resultate der in einer Probenreihe durchgeführten Trennung mit Bromoform Aufschluss.

Tabelle I

	Flotierter Sphaleritschlich	Dasselbe, geröstet Röstung 5h (gallertartig)	Dasselbe Röstung 6 ^h (gallertartig)	Dasselbe mit einem anderen Verfahren geröstet (nicht gallertartig)
$\text{CHBr}_3 <$	87,90%	94,63%	95,04%	96,23%
$\text{CHBr}_3 >$	12,10	5,37	4,96	3,77

Laut der Angaben dieser Tabelle sank der sich als leichte Fraktion absondernde Anteil der gerösteten Schliche im Vergleich zum rohen Schlich (12,1%) auf die Hälfte und sogar auf ein Drittel. Diese Erscheinung beruht nach den an mikroskopischen Präparaten gemachten Untersuchungen darauf, dass sich anlässlich der Flotation bedeutende Zusammenballungen aus Gangartmineralien und Erzkörnchen bildeten, die erst bei Steigerung der Röstung lockerer werden bzw. sich voneinander trennen. Den Erfahrungen nach zeigen die eine Gelstruktur aufweisenden Quarzteile eine besondere Neigung, aneinander zu haften, u. zw. in einem derartigen Ausmass, dass diese Quarzkörnchen sehr häufig von einer zusammenhängenden Hülle von feinen Erzteilen umgeben werden, die dann zusammen mit dem Quarz in die leichte Fraktion gelangen und dort eine beträchtliche Zunahme des Gewichtsprozentsatzes verursachen. Die leichte Fraktion der gerösteten Proben beträgt also deshalb weniger, weil die Zusammenballungen als Folge der mit der Oxydation einhergehenden Oberflächenladungsänderungen auseinanderfallen, so dass die Trennung vollkommener durchgeführt werden kann.

In den gerösteten Schlichen ergaben sich je nach der Struktur der ursprünglichen Sphaleritkörner verschiedene Grade der Oxydation von ZnS zu ZnO . Neben dem entstandenen ZnO liess sich aber die Beschaffenheit des die Gelbildung verursachenden neuen Silikats nicht genauer feststellen. Immerhin konnte beobachtet werden, dass diejenigen Arten von Gelquarzen, die Sphalerit als Einschlüsse oder Einwachsungen enthielten, infolge der Wirkung der Temperatur in kleine Stücke zerfielen, wobei sich aber das in diesen enthaltene Sphalerit nicht völlig oxydierte. Dieses eng verwachsene Gebilde veränderte sich zu einem schwarzbraunen, kaum durchsichtigen Material, bei dem die

Grenze des dunkleren Teiles verschwommen in den Quarzteil übergeht. In diesen verschwommenen Zonen hatte sich eine aus sehr feinkörnigen Haufen bestehende Phase mit grösserer Lichtbrechung ausgebildet, deren Doppelbrechung stärker ist als die des Quarzes und deren Lichtbrechung als mittelstark ($\sim 1,7$) bezeichnet werden kann. Nähere Einzelheiten über diese Phase konnten jedoch auf optischem Wege wegen der ausserordentlich kleinen Abmessungen und der sich noch nicht genügend deutlich ausgebildeten Formen nicht festgestellt werden. Aus diesem Grunde wurde die Materialbestimmung durch röntgenographische Untersuchungen ergänzt, die zuvorkommenderweise von E. NEMECZ durchgeführt wurden.

3.

Da das Auftauchen der neuen Phase konsequent mit dem Zerfall der mit dem Quarz verwachsenen Sphaleritkörnchen verbunden ist, lag der Gedanke nahe, dass hier eine Wechselwirkung zwischen den beiden Mineralien vorliegt. Aus den Einzelheiten der Röntgenuntersuchungen seien hier lediglich einige zur Feststellung des Ergebnisses wichtige Debye—Scherrer-Aufnahmen vorgeführt.

Die Linienwerte (in kX) der Pulveraufnahme des natürlichen ZnO (Zinkits) sind folgende :

Tabelle II

Zinkit, ZnO $d_{(hkl)}$	Fortsetzung	Fortsetzung
2,81	1,378	0,984
2,59	1,355	0,977
2,510	1,236	0,937
2,46	1,204	0,906
2,105	1,179	0,882
1,91	1,151	0,838
1,79	1,093	0,825
1,617	1,063	0,813
1,519	1,042	0,789
1,472	1,016	—
1,402	1,004	—

Die entsprechenden Angaben der Aufnahmen des gleichfalls natürlichen Zn_2SiO_4 (Willemit) sind :

Tabelle III

Willemitt, Zn_2SiO_4 $d_{(hkl)}$	Fortsetzung	Fortsetzung
4,03	1,683	1,210
3,48	1,643	1,112
2,829	1,601	1,083
2,631	1,550	1,004
2,331	1,516	0,944
1,998	1,417	0,921
1,927	1,363	—
1,854	1,334	—

Aus den Aufnahmen des einen gerösteten Sphaleritschliches, der die unbekannte Kristallphase enthält, wurden folgende Werte ermittelt, wobei auch die zu den einzelnen Reflexionswerten gehörigen Verbindungen angeführt sind.

Tabelle IV

Abgerösteter Sphaleritschlich		
$d_{(hkl)}$		
4,87	Fe_2O_3	1,627 ZnO
4,04	Willemitt	1,490 ZnO
3,50	Willemitt	1,416 Willemitt
2,99	Fe_2O_3 ?	1,382 ZnO
2,826	ZnO	1,363 ZnO
2,632	Willemitt	1,340 Willemitt
2,546	ZnO	1,209 ZnO
2,477	ZnO	1,097 ZnO
2,328	Willemitt	1,043 ZnO
2,115	—	0,977 ZnO
1,913	ZnO	0,910 ZnO
1,853	Willemitt	0,886 —

Wie zu erwarten war, gehört der Grossteil der Linien zu ZnO. Zwei Linien stimmen mit denen des Hämatits überein, was von der Oxydation des in den sulfidischen Schlichen stets anwesenden Pyrits herrührt. Die übrigen Linien entsprechen recht gut einigen charakteristischen Linien der vorigen Willemittaufnahme. So löst denn das «reine» Auftreten der erhaltenen Willemittreflexionen die Frage der Zusammensetzung der neuen Phase in einer völlig eindeutigen

Weise und bestätigt zugleich auch die Richtigkeit der Ergebnisse der diesbezüglichen mikroskopischen Untersuchungen.

Als Ergänzung sei noch erwähnt, dass es weder in den «rohen» noch in den abgerösteten Schlichen gelang, auch nur eine einzige Linie des Quarzes nachzuweisen, obwohl nach den Angaben der chemischen Analyse und nach denen der Trennung mit Bromoform in den Schlichen durchschnittlich etwa 4% SiO_4 enthalten sind. Dies beweist ebenfalls, dass der überwiegende Teil der Quarze in gelartiger oder amorpher Form anwesend ist und dass die Menge der besser auskristallisierten Varianten nicht zur Auslösung gut wahrnehmbarer Reflexionen genügt. (Die zwei unbezeichneten Linien stammen von einem unbekannten Material, das nur in einer unwesentlichen Menge anwesend ist.)

4.

Über die technologische Beweisführung hinausgehend kann die Entstehung der Willemithase auch durch kristallchemische Überlegungen beleuchtet werden. Nach den bisherigen Einzelheiten der Untersuchungen besteht das in den Sphaleritschlich gelangte Gangartmineral überwiegend aus Quarz, und innerhalb dessen aus einer bedeutenden Menge von amorphen, gelartigen bzw. kryptokristallinen Varianten. Die zur Erreichung der Oxydation angewandte Temperatur betrug 700–720° C, d. h. die Temperatur der dauernden (mehrstündigen) Erhitzung lag über dem Umwandlungspunkt von β - und α -Quarz, d. i. 573° C, und näherte sich bereits der Grenze, an der sich der Quarz zu Tridymit ordnet, d. i. 870° C.

Die stufenweise Umwandlung der SiO_2 -Strukturen geht nicht mit der gleichen Geschwindigkeit vor sich. Im Gitter des α - und β -Quarzes bleibt die Bindung der SiO_4 -Tetraeder unverändert und zwischen den beiden Anordnungen besteht nur ein verhältnismässig geringer Unterschied. Aus diesem Grunde ist die Umwandlung der Quarzmodifikationen reversibel und tritt überall leicht, sprunghaft ein. Demgegenüber stellt die Umwandlung des α -Quarzes zu α -Tridymit einen sehr langen Prozess dar. Im Gitter des Tridymits weicht die Bindung der Tetraeder wesentlich von derjenigen beim Quarz ab. In der geräumigen Struktur des Tridymits richten sich nämlich alle benachbarten zwei Tetraeder — analog zum Wurtzitgitter — zu spiegelsymmetrischen Si_2O_7 -«Gruppen» aus. Diese Neuordnung kann nur so aus dem α -Quarz erfolgen, dass die SiO_4 -Tetraeder teilweise voneinander lösen, d. h. dass die Umwandlung allmählich vor sich geht, sich in die Länge zieht. Dieser Vorgang setzt bereits bei einer Temperatur von mehr als 570° C ein und kommt erst um etwa 870° C zum Abschluss. All dies übt in erster Linie auf die gelartigen, mehr oder weniger Wasser enthaltenden SiO_2 -Varianten einen wesentlichen Einfluss aus. In dem infolge der Erhitzung dehydrierten SiO_2 mit halb geordneter Struktur, tritt gleichzeitig

mit der Dehydrierung ein intermediärer Zustand zwischen α -Quarz und Tridymit ein, der eine Tendenz zur Ausbildung eines Tridymitgitters aufweist.

Zur gleichen Zeit ordnet sich das gleichfalls Tetraederstruktur aufweisende Sphaleritgitter — während an Stelle des sich entfernenden Schwefels Sauerstoff gebunden wird — je nach dem Radius des neuen Anions zu einem Zinkit um, der gleichfalls ein Tridymitgitter aufweist. Im Laufe der Umordnung des SiO_2 zu einer Tridymitstruktur reissen die Tetraederbindungen, wobei sich die augenblicklich aktiven Sauerstoffatome (bei Beibehaltung einer der bisherigen Si-Bindung) mit dem Zink des in Entstehung begriffenen Zinkitgitters neutralisieren. Das entstehende (aber noch nicht ausgebildete) Tridymitgitter stellt die SiO_2 -Struktur mit dem geräumigsten Raumnetz dar und eignet sich schon infolge seines metastabilen Charakters am besten dazu, mit dem grösseren ($0,83 \text{ \AA}$) Zn^{2+} eine gemeinsame Struktur zu bilden. Das Zn ist in dieser Struktur ein von Sauerstoff tetraederförmig umgebenes Kation, d. h. dass es infolge seines aktiven Charakters topologisch mit dem Si gleichwertig ist. Da auch in der neuen Struktur die einzelnen Abstände zwischen Metallionen und Sauerstoff kaum voneinander abweichen ($\text{Zn} - \text{O} = 1,87 \text{ \AA}$; $\text{Si} - \text{O} = 1,7 \text{ \AA}$)*, so ist auch kein grösseres Hindernis für eine Verknüpfung im Wege über die gemeinsamen Sauerstoffatome vorhanden.

Gleichzeitig kann der Prozess natürlich auch in der entgegengesetzten Richtung verlaufen: die sich in die Struktur des entstehenden ZnO einbauenden Sauerstoffatome können auch die teils bei der Dehydrierung des gelartigen Quarzes entstehenden, teils bei der Umordnung zu Tridymit im Augenblick freiwerdenden überschüssigen Si-Ladungen neutralisieren. Auf Grund rein gittertopologischer Überlegungen bauen sich die beiden einen Wurtztyp aufweisenden Strukturen so ineinander, dass die Verknüpfung der ZnO_4 - und SiO_4 -Gruppen durch die «Dreierbrücke» ($2 \text{ Zn} + 1 \text{ Si}$) der Sauerstoffatome verwirklicht wird, wodurch sich ein der SiO_2 -Struktur ähnliches Phenakitgitter ausbildet. Es ist allerdings offenkundig, dass dieser in einem überwiegend halbfesten Zustand erfolgende Zusammenbau nur dann vor sich gehen kann, wenn die ursprünglichen Ausgangsmaterialien (ZnS und $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) in einer ausgesprochen kolloiden Verteilung anwesend sind.

5.

Im Zusammenhang mit der Entstehung der Willemithphase dürfte ein Vergleich der drei Strukturen (SiO_2 , ZnO , Zn_2SiO_4) vom Gesichtspunkt des Energiegehaltes bzw. der Stabilität von Interesse sein. Es ist bekannt, dass auf die Stabilität der Kristalle die Grösse der in ihnen wirkenden Bindungskräfte einen entscheidenden Einfluss ausübt. Die im System koexistenten Struk-

*Nach den neuesten Bestimmungen von J. V. SMITH [2] an Feldspäten ist der Abstand zwischen Si und O etwas geringer als hier angegeben, nämlich $1,60 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

turen sind im vorliegenden Fall Sauerstoff- bzw. Silikatverbindungen, der Gitterenergiegehalt hängt also von den Bindungskräften zwischen dem in ihnen anwesenden Kation (bzw. Kationen) und dem Sauerstoffanion ab. Zum zahlenmässigen Vergleich dieser Verhältnisse lassen sich die Elektronegativitätswerte nach L. PAULING nur zum Teil gebrauchen.* Den grundsätzlichen Überlegungen gemäss müsste dem als neue Phase entstehenden Zn_2SiO_4 der verhältnismässig grösste Elektronegativitätswert, d. h. der kleinste Energiegehalt entsprechen. Dies gelangt aber in der ermittelten Angabenreihe nur teilweise zum Ausdruck (vgl. Tabelle V), weil der Stabilitätswert des Willemits tatsächlich grösser ist als der des ZnO , während die Lage im Vergleich zum Quarz bereits völlig umgekehrt ist, u. zw. mit einem wesentlich grösseren Unterschied. Ebenso schwierig ist es, eine Parallele zwischen dem Elektronegativitätswert und einer anderen Massgrösse der Stabilität, dem Schmelzpunkt, zu ziehen. Hier ist eine Übereinstimmung nur beim Quarz vorhanden, wogegen sich für die anderen zwei Verbindungen eine umgekehrte Situation mit unverhältnismässigen Verschiebungen ergibt. Selbst wenn sich die Werte des Quarzes auf eine vollständig wasserfreie, kristalline Variante beziehen, können sie wegen der Widersprüche nicht zum gewünschten Vergleich benutzt werden.

Zur Kennzeichnung der Verhältnisse erscheint ein Vergleich der von E. SZÁDECZKY-KARDOSS eingeführten Verbindungspotentialwerte [3] weit geeigneter zu sein. Diese Werte bringen — neben anderen Vorteilen — die Bindungsverhältnisse viel empfindlicher zum Ausdruck und können ausserdem bei ein und derselben Verbindung sowohl für ionare als auch für atomare (kovalente) Bindungen berechnet werden. Bei Heranziehung dieser Methode ergab sich im gegenwärtigen Falle, dass die für die kovalente Bindung ermittelten Werte gegen das ZnO zu ansteigen, während man bei Berechnung der ionaren Verknüpfungen zu sich dazu gegensätzlich verändernden Verbindungspotentialwerten gelangt.

Tabelle V

	Elektronegativität (nach PAULING)	Verbindungspotential (nach SZÁDECZKY)		Schmelzpunkt
		kovalent	ionare	
ZnO	1,40	2,40	1,96	1670°
SiO_2	1,80	↑ 1,9	↓	1715°
Zn_2SiO_4	1,53	1,46	2,07	1510°

In der Tabelle ist das zu 50% ionare bzw. kovalente Bindungen aufweisende SiO_2 bloss durch einen (gemeinsamen) Wert vertreten. Diesbezüglich haben

*Der Verbindungsfaktor nach M. J. BUERGER kann — wegen der rein tetraedrischen Koordination aller drei Strukturen — ausser acht gelassen werden. Aus demselben Grunde stimmt auch der GRUNERSche Energieindex mit den PAULINGschen Werten überein.

die neuesten Untersuchungen von SZÁDECZKY-KARDOSS den Nachweis erbracht, dass in der Si-O-Verbindung der SiO_4 -Tetraeder des Quarzes das Si wahrscheinlich weniger als 4 Elektronen «beschäftigt» (im statistischen Durchschnitt annähernd 2). Wenn man also das — bei beiden Bindungsarten gleicherweise gültige — Verbindungspotential des Quarzes bei Berücksichtigung dieser Annahme berechnet, so darf für dieses ein Wert von $\sim 1,9$ angenommen werden.*

Aus dem Vergleich der so gewonnenen Verbindungspotentiale lässt sich feststellen, dass beim Entweichen des bei sich der Dissoziationstemperatur des Zinksulfids entfernenden Schwefels der Kationencharakter des Zinks zu dominieren beginnt, wobei sich gleichzeitig natürlich auch der Energiegehalt des Gelquarzes erhöhen muss, d. h. dass die beiden miteinander verknüpften Momente die Reaktion auslösen. Nach dem Zustandekommen dieser Reaktion ändert sich indessen die Stabilität der entstandenen Phasen — wenn man auch die Wirkung der höheren Temperatur berücksichtigt [3] — bereits je nach den kovalenten bzw. überwiegend kovalenten Bindungen. Auf diese Weise steht das bekannte Verhalten des Zn_2SiO_4 (leichtere Löslichkeit, niedrigerer Schmelzpunkt) gut mit den Werten nach SZÁDECZKY-KARDOSS im Einklang.

Wenn man nun von der Überlegung ausgeht, dass man wegen der gemischten (kovalenten + ionaren) Bindungsweise auch die Mittelwerte der Verbindungspotentiale berechnen kann, dann gelangt man für alle drei Strukturen zu annähernd übereinstimmenden Energiewerten, die sich vom ZnO gegen das Zn_2SiO_4 zu etwas senken. Dies schliesst die Möglichkeit der Willemittbildung gleichfalls nicht aus, da nach den früheren Untersuchungen von MULERT [4] die Bildungswärme des Zn_2SiO_4 ein negativer Wert ist, so dass das gegebene System eine günstige Umgebung für die von Wärmeabsorption begleitete Kristallbindung bedeutet.

Übrigens ist auch ein anderes Beispiel für die additive Zn-Substitution zwischen festen bzw. festen und gasförmigen Phasen bekannt: an der silikat-haltigen Auskleidung einiger Muffelöfen entsteht infolge der Wirkung von ZnO neben Zinkspinell auch Willemitt.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Laufe der versuchsweisen Verarbeitung der Erze von Gyöngyösoroszi entstand bei der Röstung des Sphaleritschlisches eine Silikatverbindung, die die elektrolytische Gewinnung des Zinkes verhinderte.

Die eingehenden optischen und röntgenographischen Untersuchungen erbrachten dann den Nachweis, dass die neue Kristallphase aus Zinkorthosilikat, aus Willemitt besteht. Die Ausbildung des Willemits mit phenakitartigem Gitter bei der angewandten Temperatur kam durch den Zusammenbau des ein Tridymitgitter besitzenden ZnO und des sich gleichfalls zu einem tridymitgitter umbildenden Gelquarzes zustande. Dieser Prozess steht mit der neueren gitterenergetischen Wertbestimmung [3] in gutem Einklang.

* Mündliche Mitteilung.

SCHRIFTTUM

1. Грушкин, Г. Г. — Хелваз, И. Г.: К вопросу о кристаллизации гидротермальных кварцев из коллоидных растворов. Мин. Сборн. Львовск. Геол. Общ. № 5, 1951.
2. Smith, I. V.: A review of the Al-O and Si-O distances. Acta Cryst. Vol. 7, Part 6—7, 1954.
3. Szádeczky-Kardoss, E.: Vorläufiges über Anionenpotentiale und Verbindungspotentiale. Acta Geol. T. II, fasc. 3—4, 1954.
4. Eitel, W.: Phys. Chemie der Silikate. Leipzig, 1941.

ОБРАЗОВАНИЕ ВИЛЛИМИТНОЙ ФАЗЫ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ КРАЕВОЙ
ОБОГАЩЕННОЙ ПЫЛИ ЦИНКА

К. И. СТРОКАИ

Резюме

В ходе экспериментальной обработки руды Дьендьёшороси возникло, при прокаливании обогащенной пыли сфалерита, неизвестное соединение, препятствующее электролитическому извлечению Zn.

Подробное оптическое и рентгенографическое исследование показало, что новая кристаллизационная фаза является ортосиликатом цинка, т. е. виллимитом. Этот виллимит фенакитного типа образовался при примененной температуре из ZnO стридимитной решеткой, соединившегося с гелкварцем, также близким решетке тридимита. Этот процесс согласуется с новейшими [3] решеточно-энергетическими обобщениями.

DER BENTONIT VON KOMLÓ

L. TOKODY

NATURHISTORISCHES MUSEUM, BUDAPEST

Eingegangen am 10. Juli. 1954

Südlich von Komló, in der Macskalyuk-Steingrube wird der Andesit bereits seit Jahrzehnten abgebaut. Das frische Gestein ist von Spalten durchdrungen, die von einem tonartigen Mineralstoff ausgefüllt sind. Lage und Richtung der Spalten sind verschieden und regellos. Ihre Breite ist ebenfalls verschieden; sie wechselt von 20 bis 30 cm. Die Spalten erschienen in verschiedenen Horizonten. Im Jahre 1952 wurden welche im Tiefhorizont II, 1953 im Horizont I gefunden. Die Untersuchung des spaltausfüllenden Minerals führte zu den nachstehenden Ergebnissen.

Die Oberfläche des im Tiefhorizont II gesammelten Materials ist in frischem Zustand glänzend. Nach teilweisem Verlust seines Wassergehaltes nimmt der Glanz ab oder verschwindet sogar vollständig. Grubenfeucht und trocken, zerfällt das Material in Stücke. Der Bruch ist uneben, etwas muschelig; die Härte in trockenem Zustand: 2,5; die Farbe: gräulichgrün mit einem leichten Stich ins Gelbe, nach dem Farbenwörterbuch von MAERZ-PAUL [7] 15 E2; nach der RADDE-Skala: gelb 8, erster Übergang nach gelbgrün b-d (je nach den verschiedenen Stücken).

Das Material des Horizonts I ist in frischem Zustand glänzend. Es behält seinen Glanz selbst nach teilweisem Wasserverlust. Grubenfeucht und trocken zerfällt es in Stücke. Bruch muschelig. Härte in trockenem Zustand: 2,5; Farbe: grünlichschwarz, schwarz, nach MAERZ-PAUL: 16 Cl; an der RADDE-Skala lässt sie sich nicht fixieren.

Das Material beider Horizonte wurde eingehend untersucht. Es besitzt die charakteristischen Eigenschaften der Tonminerale: im Wasser quillt es rasch, springt knisternd auf und zerfällt in Stücke. Im Alkohol zerfällt es langsam, ohne zu knistern; demnach wirkt bloss der Wassergehalt des Alkohols auf das Material. Es ändert sich nicht in Xylol. Aus dem Alkohol oder Xylol genommen und in Wasser gelegt zerfallen die Stücke.

Für die mikroskopischen Untersuchungen wurden Präparatserien aus einfach zerpulverten Materialien hergestellt, ferner aus 0,075 und 0,1; 0,2 mm \varnothing Fraktionen.

Optische Untersuchungen

Durch optische Untersuchungen sind in der Reihenfolge ihrer abnehmenden Menge die folgenden Minerale zu erkennen: Montmorillonit, Gesteinsglas, Opal, Quarz, Chlorit, Feldspat, Tridymit, Kalzit, Apatit, Kaolinit, Illit (?).

Der *Montmorillonit* bildet im allgemeinen amorphe, zuweilen sechseckig begrenzte Tafeln oder Lamellen und Schuppen. Er ist gräulichgrün oder grünlichgrau, die dickeren Haufen grünlichschwarz-schwarz. Keilförmige Körner

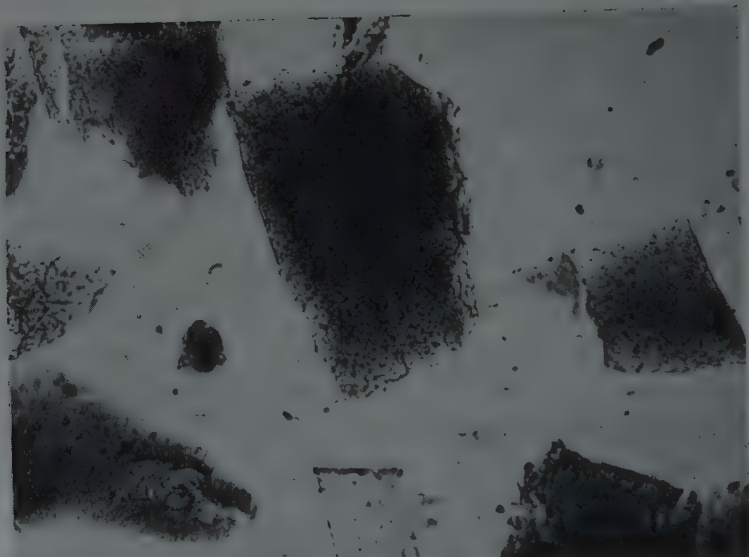


Abb. 1. Schwarze, punktförmige Einschlüsse in Montmorillonitlamellen. || Nikol, 1 : 120. Komló, Tiefhorizont II

sind grünlichgrau bis schwarz, je nach der Dicke des Keils. Seiner Dicke entsprechend ist das Mineral durchscheinend-undurchsichtig. Ungeachtet der Dicke sind im Inneren des Minerals ausserordentlich kleine, gleichmässig verteilte schwarze Punkte erkennbar (Abb. 1). Das Mikroskop vermag sie nicht aufzulösen und sind sie selbst bei der stärksten Vergrösserung nicht zu bestimmen. Sie bleiben nach Erhitzung unverändert. Das Mineral bekommt aber nach Erhitzung, infolge der Oxidation des Eisens, eine rötlichbraune Farbe. Das Material der Punkte kann demnach nicht organischen Ursprungs sein. Der Brechungsindex des Montmorillonits wurde in einer Mischung von O-Nitrotoluol (1,544) und Brombenzol (1,559) bestimmt. Den Brechungsindex konnte man nicht mittels der von M. VENDEL [14] empfohlenen Flüssigkeiten bestimmen, da solche nicht zur Verfügung standen.

An dem grünlichgrauen, durchscheinenden, lamellig entwickelten Material des Tiefhorizonts II war

$$\alpha = 1,536$$

$$\gamma = 1,551$$

$$\gamma - \alpha = 0,015$$

An dem grünlichgrauen, durchscheinenden, lamellig entwickelten Material des Horizonts I

$$\alpha = 1,541$$

$$\gamma = 1,552$$

$$\gamma - \alpha = 0,011$$

In günstigem Falle lässt sich das zweiachsige Achsenbild beobachten. Der Achsenwinkel ist klein, ungefähr $15-20^\circ$, der optische Charakter negativ, Pleochroismus tritt nicht in Erscheinung.

Die Indexe sind etwas gross, der Wert der Doppelbrechung etwas niedrig.

H. JUNG [6] schreibt die Zunahme des Brechungsindex dem Fe zu. Beeinflusst wird der Wert der Indexe vom Wassergehalt sowie von der Eigenschaft des Minerals, aus den Flüssigkeiten eine gewisse Menge aufnehmen zu können.

Aus den Untersuchungen von CORRENS und MEHMEL [4] ist bekannt, dass mit der Zunahme des MgO sich auch der Index erhöht. Ihre Untersuchungen erstreckten sich bis auf 5% MgO-Gehalt. Im Material des Komlóer Tiefhorizonts II beträgt der MgO-Gehalt: 8,08, im Horizont I: 8,98 Gewichtsprocente. Aus der Extrapolation des von CORRENS und MEHMEL mitgeteilten Diagramms gewinnt man einen theoretischen Wert, der den bestimmten Brechungsindexen nahe steht.

Die aus dem TRÖGERSchen Diagramm [11] bezüglich Al_2O_3 - bzw. Fe_2O_3 -Gehaltes und optischer Daten berechneten Indexwerte sind kleiner, als die gemessenen Indexe. In TRÖGER's Diagramm wird MgO nicht berücksichtigt, wie wir aber gesehen, zieht grösserer MgO-Gehalt höhere Indexe nach sich. Die Brechungsindexe des Komlóer Materials werden durch den MgO-Gehalt erhöht.

Gesteinsglas kommt im Material beider Horizonte reichlich vor. Es ist lamellig, sehr selten leistenförmig entwickelt. Grenzlinie buchtig, bogenrund, zuweilen splitterig mit scharfen Zacken. Manchmal lässt sich ein muschel-förmiger Bruch beobachten, selten erscheinen richtungslose «Spaltungsrisse». Die Oberfläche des Glases ist uneben mit kreisförmigen Vertiefungen (Abb. 2). Es ist stets einschlussfrei, farblos, durchsichtig, isotrop; nur an den parkett-artigen Fächern einer grösseren Glaslamelle ist es ausnahmsweise sehr schwach anisotrop. Der Brechungsindex stimmt mit dem Index des Andesitglases überein ($\sim 1,512$).

Das Gesteinsglas übertrifft an Menge alle anderen Minerale des Komlóer Bentonits, mit Ausnahme des Montmorillonits.

Opal findet sich in bedeutender Menge. An den amorphen Körnern lässt sich der muschelige Bruch zumeist deutlich wahrnehmen. Farbe verschieden: farblos, gräulichweiss, grünlichweiss, weiss, selten etwas bräunlichweiss. Er enthält häufig schwarze Einschlüsse in ungleichmässiger Verteilung, zuweilen nur

fleckweise. Die Einschlüsse sind wesentlich grösser, als die winzigen Einschlüsse des Montmorillonits. Der Opal ist durchsichtig-durchscheinend, zumeist isotrop, sehr häufig spannungsdoppelbrechend. Brechungsindex: Tiefhorizont II 1,483, Horizont I 1,471. In heissem Kanadabalsam ändert er seine Farbe

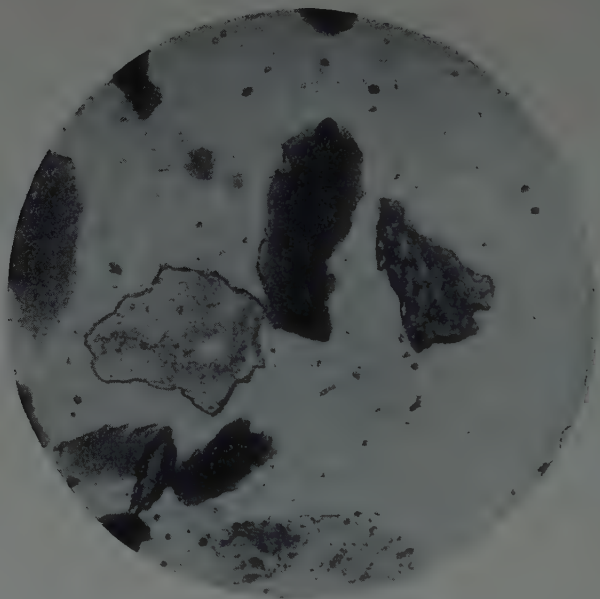


Abb. 2. Farbloses Gesteinsglas mit unebener Oberfläche und bogenrunden Rändern. Rechts: Montmorillonit (schwarz) und Opal (grau). || Nikol, 1 : 60. Komló, Tiefhorizont II

und Durchsichtigkeit, wird plötzlich bräunlichrot, bloss an den Rändern durchscheinend, sonst undurchsichtig.

Pigmentflecke bleiben erhalten. Die rote Färbung wird durch die Oxidation des Eisens verursacht.

Der in Salzsäure unlösliche Teil des Materials beider Horizonte wurde analysiert. Die Analyse des unlöslichen Teils des bei 105° C getrockneten Materials brachte die folgenden Ergebnisse:

	Tiefhorizont II	Horizont I
SiO ₂	79,59%	84,04%
TiO ₂	0,76	0,33
Al ₂ O ₃	7,69	4,76
Fe ₂ O ₃	1,79	0,12
FeO	0,17	0,40
MgO	0,18	0,31
CaO	0,45	0,93
K ₂ O	0,39	0,63
Na ₂ O	0,24	0,34
H ₂ O	8,75	8,91
	100,01	100,77

Die Analyse wurde von Frau S. NEMES ausgeführt.

Quarz kommt reichlich vor, doch in geringerer Menge als der *Opal*, meist als unregelmässige Körner; an einem einzigen automorphen Kristall erschienen die Flächen der Prismazone. Farblos, im Gegensatz zum *Opal* meist einschlussfrei, bloss in einem Quarzkorn befanden sich einige schwarze, punktförmige Einschlüsse. Der *Quarz* ist, auf Grund der Entstehungstemperatur des *Montmorillonits* und *Tridymits*: β -*Quarz*.

Der *Chlorit* erscheint in Leisten von verschiedener Länge, stets einschlussfrei. Farbe: grün, mit etwas bräunlichem Anflug, Auslöschung gerade, Brechungsindex grösser als der des *Kanadabalsams*, Doppelbrechung sehr schwach Pleochroismus nicht zu sehen, optischer Charakter negativ, in einem Fall positiv, $2V$ sehr klein. Diese Eigenschaften deuten auf *Pennin*.

Die *Feldspate* treten als Körner von unbestimmter Form oder als gestreckte Tafeln auf. Die Kristalle sind farblos, durchsichtig, frisch. Sie erscheinen zuweilen einzeln, meistens aber als *Albitzwillinge* aus zwei oder mehreren Individuen. Spaltung ist nicht zu sehen. An einer zu (001) parallelen Lamelle war die Auslöschung ungefähr 3° , übrigens nicht messbar. Der Brechungsindex stimmt mit dem des *Balsams* überein und ist nur selten etwas grösser. Doppelbrechung schwach, $2V$ gross, der optische Charakter negativ. Diese *Feldspate* sind demnach *Oligoklasfeldspate*.

Tridymit kam bloss im Material des Horizonts I vor und ist er dort reichlich vorhanden. Die Kristalle sind ziemlich gross, sie messen 0,13—0,23 mm. Sie bilden sechseckige Tafeln, treten nie einzeln auf, sondern stets als *Zwillingskristalle*, zumeist als *Drillinge*. Die *Zwillingskristalle* sind miteinander regellos zu Rosetten verwachsen. Dachziegelartige Verwachsungen häufig. Auf der Basisfläche erscheinen sechseckige Zeichnungen. Farblos oder grau, durchsichtig, einschlussfrei. Brechungsindex wesentlich kleiner als der des *Balsams*. Doppelbrechung schwach. $2V = \text{ca } 30^\circ$, optischer Charakter positiv. Die Kristalle entsprechen dem β -*Tridymit*.

Der *Kalzit* erscheint in kleinen *Rhomboedern*, miteinander zu keulenförmigen Gebilden verwachsen. Farbe etwas gelblich. Der *Kalzit* ist kein ursprüngliches Mineral des spaltausfüllenden Materials, sondern entstand später. An den Wänden der Spalten bildeten sich aus dem sickernnden Wasser grössere auch zentimetergrosse Kristalle. Von diesen gerieten einige kleinere Körner in das *Montmorillonitmaterial*.

Apatit kommt sehr selten, meistens als farbloses, langes Prisma vor. Auslöschung gerade, Doppelbrechung schwach, Brechungsindex bedeutend grösser als der des *Balsams*, optische Charakter negativ.

Der *Kaolinit* konnte nur durch Röntgenuntersuchung und mittels Elektronenmikroskop nachgewiesen werden.

Illit (?) ist bloss auf den Elektronmikroskopaufnahmen zu sehen.

Färbungsversuche

Bei Untersuchung der Tonminerale wird zur Erkennung der Bestandteile als Färbestoff Benzidin benützt, besonders zur Bestimmung des nebeneinander vorkommenden Montmorillonits und Kaolinit. Bei der Untersuchung der Komlóer Minerale habe ich mit geringer Änderung das Doppelverfahren mit Färbung und Fluoreszenz von VOTAVA [15] angewendet.

Als Färbestoff diene eine alkoholische Lösung 1 : 500 von Akridingelb G ($C_{15}H_{16}N_3Cl$, Spektrum 4555); eine wässrige Lösung entspricht wegen des Montmorillonits nicht. Von dem feinen Pulver, bzw. von drei Fraktionen (0,075; 0,1; 0,2 Ø) des zu untersuchenden Materials legte ich eine kleine Menge auf den Objektträger, deckte sie mit einem Deckglas (um die Verdampfung der Lösung zu mindern), setzte denn reichlich Akridinlösung hinzu und ersetzte beständig die verdampfte Menge. Nach einigen (max. 5) Minuten wusch ich die Farbe mit abs. Alkohol gründlich aus. Das endgültige Präparat wurde mit kaltem Kanadabalsam verschlossen.

Die Färbungsergebnisse waren die folgenden :

Montmorillonit : färbt sich grünlichgelb; die Färbung wird von der ursprünglichen Farbe beeinflusst, darum erscheint sie grünlichgelb. Die schwarzen, punktförmigen Einschlüsse bleiben unverändert. Kontrolle : Montmorillonit, Padurno, rosafarbig, fettig; färbt sich goldgelb.

Gesteinsglas : färbt sich nicht. Kontrolle : Obsidian, Liparische Inseln; färbt sich nicht.

Opal : färbt sich hellgelb. Die schwarzen Einschlüsse färben sich nicht. Nach VOTAVA färbt er sich gut.

Quarz : färbt sich nicht. Nach VOTAVA färbt er sich nicht.

Pennin : färbt sich blassgelb. Nach VOTAVA färbt sich der Chlorit gut.

Oligoklas : färbt sich nicht. Nach VOTAVA färben sich Albit, Anorthit nicht.

Tridymit : färbt sich nicht.

Kaolinit : färbt sich nach VOTAVA stark. Der röntgenographisch und elektronmikroskopisch festgestellte Kaolinit konnte durch Färbung nicht nachgewiesen werden. Der zur Kontrolle untersuchte Kaolinit von Sárospatak färbte sich zitronengelb. Käme im Komlóer Material mit gewöhnlichem Mikroskop bei ca. 500facher (genau : 489facher) Vergrößerung noch sichtbarer Kaolinit vor, so hätte er sich durch Färbung von den übrigen Bestandteilen unterscheiden lassen. Im Komlóer Material tritt der Kaolinit in äusserst geringer Menge und Grösse auf.

Illit ist mittels Färbung nicht nachweisbar.

Durch Anwendung des Färbungsverfahrens sind wir demnach in der Lage, die Unterscheidung der Bestandteile zu kontrollieren. Es lässt sich zugleich feststellen, dass im allgemeinen diejenigen Minerale färbbar sind, in deren

Gitterstruktur, bzw. in die Gitterlücken, der Färbungsstoff sich einzulagern vermag.

Elektronmikroskopische Untersuchung

Die elektronmikroskopischen Aufnahmen wurden im Elektronmikroskop-Laboratorium der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, mit Hilfe von KLARA ÁRKOSI gemacht. Mit der Elektronmikroskopie der ungarländischen Bentonite haben sich K. ÁRKOSI und J. BARNA [1] befasst.

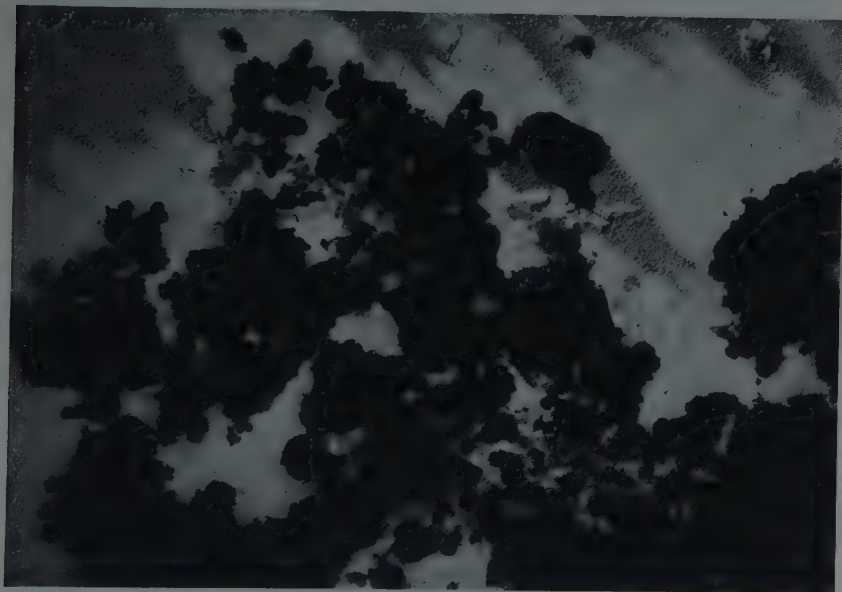


Abb. 3. Montmorillonit, Lamellen- und Schuppenhaufen.
Gesamtvergrößerung: 1 : 1 3000. Komló, Tiefhorizont II

Die Hauptmasse des Materials vom Tiefhorizont II besteht aus Haufen unregelmässiger, aus kleineren Teilen zusammengesetzter Lamellen und Schuppen. Dieses Mineral ist: *Montmorillonit* (Abb. 3 und 4).

Eine Präparatpartie, auf der die sechseckigen Lamellen des *Kaolinit*s zu sehen sind, ist eine Seltenheit. Wie bereits erwähnt, sind diese Tafeln mikroskopisch nicht, wohl aber röntgenographisch nachweisbar (Abb. 5).

Ausser den beiden vorerwähnten Mineralen sind an einigen Stellen der Präparate massige, mit Elektronstrahlen nicht durchleuchtbare, längliche, mehr oder minder hantelförmige Gebilde zu sehen. Das sind Körner eines vorläufig noch nicht bestimmbar Minerals (Abb. 6). Diese länglichen Gebilde erscheinen auch im Material des Horizonts I. Hier erinnert ihre Form eher an Weizen-



Abb. 4. Montmorillonit. Gruppe sechseckig erscheinender Schuppen mit geraden Kanten. Gesamtvergrößerung 1 : 9700. Komló, Tiefhorizont II

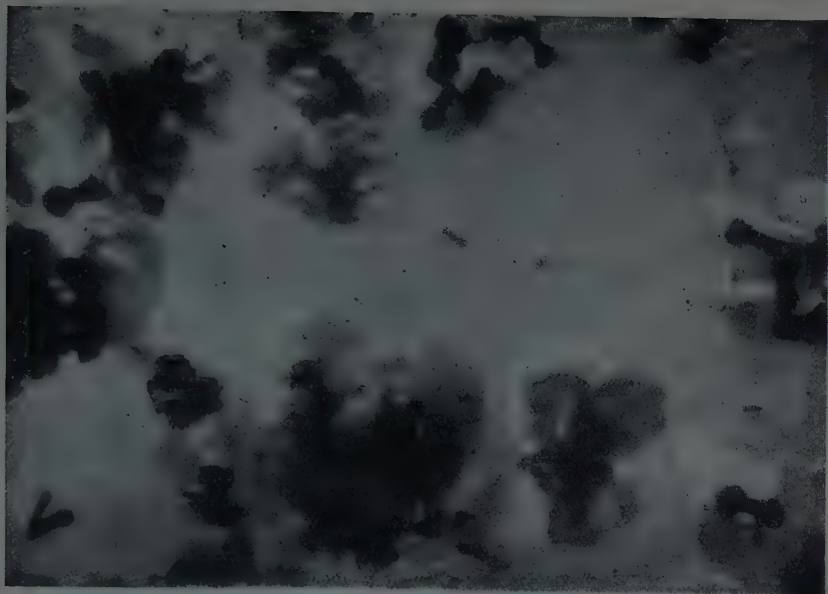


Abb. 5. Kaolinit. Selten erscheinende Lamellen mit sechseckigem Umriss.
Gesamtvergrößerung 1 : 10000. Komló, Tiefhorizont II

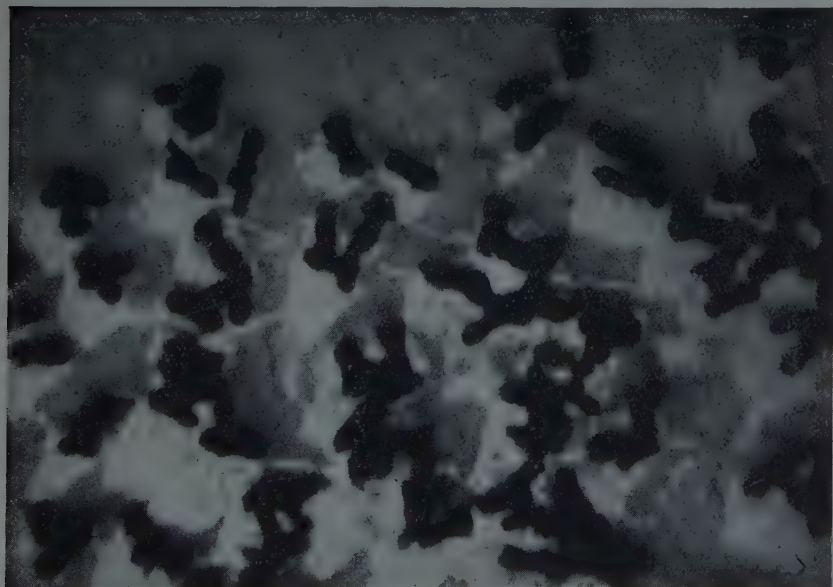


Abb. 6. Selten, doch an mehreren Stellen der Präparate erscheinende, mit Elektronstrahlen
nicht durchleuchtbare Körner: unbekanntes Mineral. Gesamtvergrößerung 1 : 14000.
Komló, Tiefhorizont II

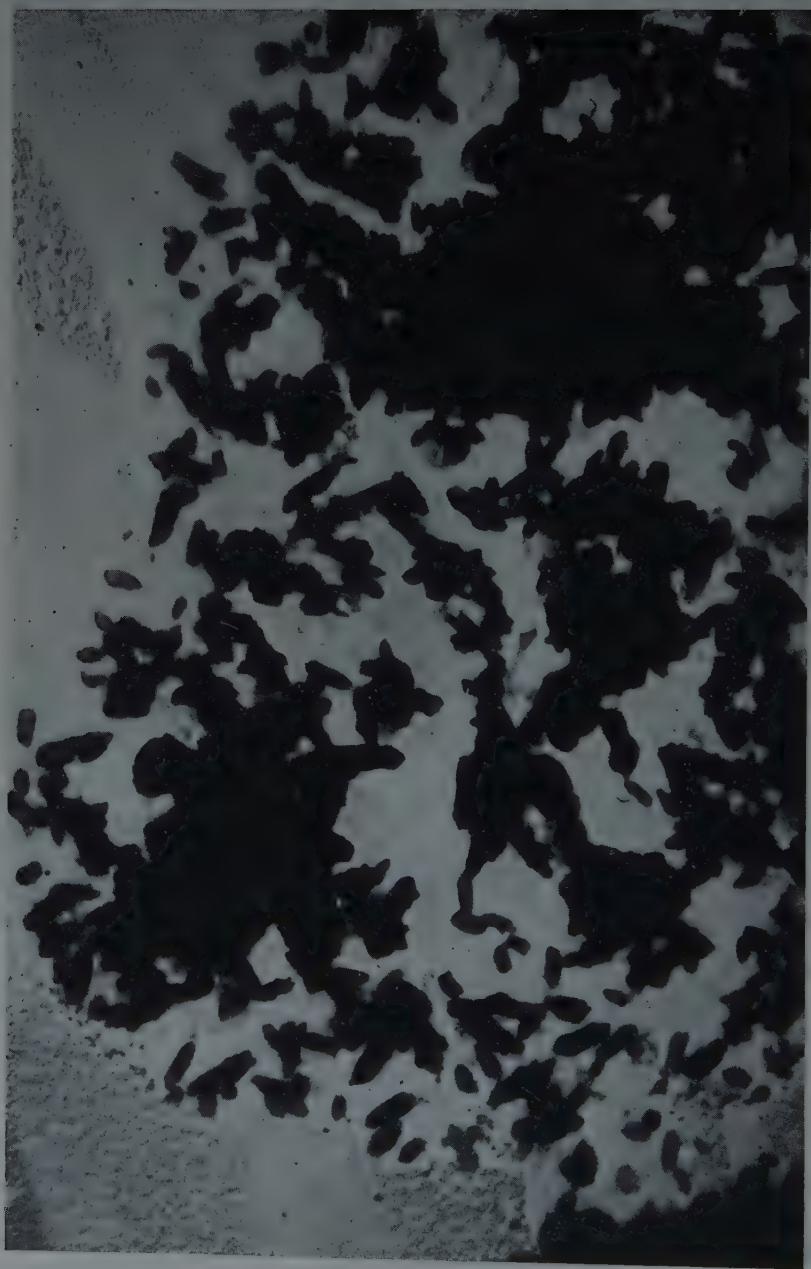


Abb. 7. Gruppe des in Abb. 6. ersichtlichen unbekannten Minerals.
Gesamtvergrößerung 1:29100 Komló, Horizont I

körner. Die Aufnahme zeigt einzelnstehende Körner und zusammengesetzte Gruppen (Abb. 7).

Die feinflockigen Lamellen des Montmorillonits sind in den meisten Präparaten zu erkennen. Die Lamellen sind zu grösseren, dichteren Massen vereinigt (Abb. 8).

Als Seltenheit erscheint Kaolinit vom Tiefhorizont II und Illit (?) vom Horizont I. Die Kristalle sind gut begrenzte, längliche Lamellentafeln (Abb. 9).

Im Material beider Horizonte erscheint der Montmorillonit nur in lamellig- tafeliger, flockiger Form. Es sind weder wurmförmige, säulige-tafelige, noch kantig stehende Kristalle zu sehen. Selten ist Montmorillonit im Elektron- mikroskop nicht bloss in lamellig-tafeliger, flockiger Entwicklung zu beo- bachten [9, 10].

Röntgenuntersuchungen

G. BIDLÓ hatte vom Material beider Horizonte Debye-Scherrer- Aufnahmen gemacht.

Auf dem Röntgenogramm ($K_{Cu\alpha}$ -Strahlung, 40,5 KV, 3^h, Ni-Filter) des Materials vom Tiefhorizont II stimmten von fünf Reflexionen vier ganz mit den vier Linien des Montmorillonits aus Arkansas überein, die fünfte Linie mit der Linie des ebenfalls aus Arkansas stammenden Kaolinit (Abb. 10).

Die Ergebnisse der Messung sind die folgenden:

Komló	Montmorillonit	Kaolinit
Tiefhorizont II	Arkansas	
7,6	—	7,6
10,1	10,1	10,4
17,5	17,5	17,7
—	—	19,—
27,1	27,1	27,9
30,3	30,5	31,5

Nach der Röntgenaufnahme ist demnach das Material des Tiefhorizonts II in seiner Hauptmasse Montmorillonit. Auf den Kaolinit weist die mit starker Intensität erscheinende innerste Linie hin; $hkl = 001$. Die Gegenwart dieses Minerals lässt sich also sowohl elektronmikroskopisch als auch röntgeno- graphisch nachweisen.



Abb. 8. Flockige Lamellen des Montmorillonits, zu dichten Gruppen vereinigt.
Gesamtvergrößerung 1 : 19500. Komló, Horizont I

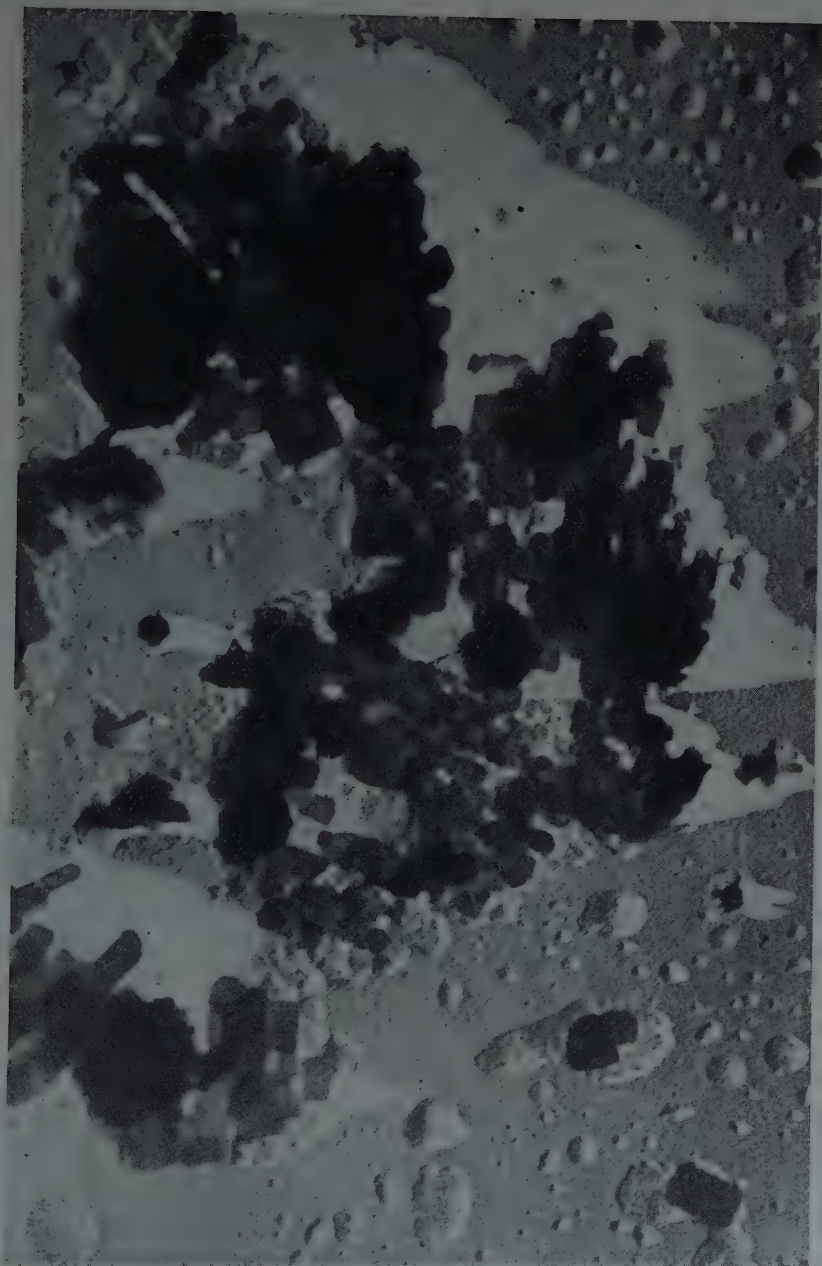


Abb. 9. Illitkristalle mit geraden Kanten, Gesamtvergrößerung 1 : 22500.
Komló, Horizont I

Auf der Röntgenaufnahme des Horizonts I erscheinen vier Linien :

Komló	Montmorillonit
Horizont I	Arkansas
7,6	—
9,9	10,1
17,4	17,5
—	27,1
30,1	30,5

Demnach ist das Tonmineral des Horizontes I ebenfalls Montmorillonit. Der auf der einen elektronmikroskopischen Aufnahme sichtbare Illit (?) kommt in solch geringer Menge vor, dass er röntgenographisch nicht nachzuweisen ist,



Abb. 10. Röntgenaufnahme des Materials von Komló, Tiefhorizont II. Montmorillonit.



Abb. 11. Röntgenaufnahme des Materials von Komló, Horizont I. Montmorillonit.

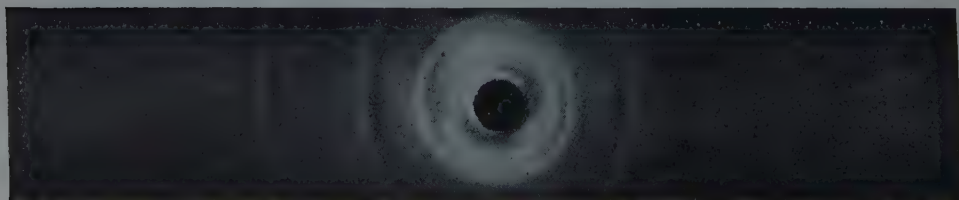


Abb. 12. Montmorillonit, Arkansas. Die Röntgendiagramme der Abb. 10–12 wurden unter gleichen Bedingungen aufgenommen.

Die Röntgenaufnahmen des Materials beider Horizonte sind linienarm. Das ist auf die Gegenwart von beträchtlichen Mengen an amorphen Stoffen: an Glas und Opal zurückzuführen.

Chemische Untersuchung

Das Material beider Horizonte wurde von Frau S. NEMES analysiert.

	Tiefhorizont II	Horizont I
SiO ₂	46,61%	42,61%
TiO ₂	0,44	0,18
Al ₂ O ₃	12,62	8,27
Fe ₂ O ₃	7,87	7,73
FeO	2,46	5,64
MnO	0,04	0,03
MgO	8,08	8,98
CaO	1,28	1,89
K ₂ O	0,71	0,44
Na ₂ O	0,42	0,21
P ₂ O ₅	Spuren	0,04
—H ₂ O	13,90	15,10
+H ₂ O	5,65	8,42
CO ₂	0,08	0,41
S	0,09	0,23
	100,25	100,18
—O	0,04	0,11
	100,21	100,07

Ausser den oben angeführten Bestandteilen des Tiefhorizonts II kommt noch Cl vor. In dem von den mehrere Monate in destilliertem Wasser stehenden Proben abgegossenen Wasser entsteht mit AgNO₃ ein weisser Niederschlag.

Der Chlor war mit den Hydrothermen aus den unter dem Eruptivgestein lagernden Seesedimenten emporgedrungen. Im ähnlich behandelten Material des Horizonts I fehlt der Chlor. Er geriet wahrscheinlich mit dem Niederschlagswasser in die tieferen Horizonte (Tiefhorizont II).

Die Analysedaten deuten auf Montmorillonit.

Die Mol.-Proportion SiO₂:Al₂O₃ ist im Material des Tiefhorizonts II = 1:6, in dem des Horizonts I = 1:8; im reinen Montmorillonit = 1:4.

Der SiO₂-Gehalt des bentonitischen Montmorillonits ist aber im allgemeinen grösser. Darum bewegt sich das Mol.-Verhältnis zwischen 4 und 7, meistens um 5. Der Montmorillonit von Komló enthält in ziemlich beträchtlicher Menge SiO₂-Minerale, folglich erhöht sich bei ihm das Mol.-Verhältnis. Mol.-Proportionen um 6 sind von mehreren Fundorten bekannt (Tierra Amarilla Grant, New Mexico; Conejos Quadranglo, Colorado; Boise, Idaho); im B. C.-Montmorillonit von Quilchema: 7.

Al_2O_3 ist durch Fe_2O_3 ersetzt, dementsprechend gestalten sich die Mol.-Proportionen des Komlóer Materials vom Tiefhorizont II als $\text{SiO}_2 : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1 : 4$, vom Horizont I als $\text{SiO}_2 : (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) = 1 : 5$.

DTA-Untersuchungen

Die differential-thermische Analyse des Komlóer Materials wurde von VERA KOBLINCZ ausgeführt.

Das DTA-Diagramm des Tiefhorizonts II (Abb. 13) weist auf ein zur Montmorillonitgruppe gehörendes Mineral hin.

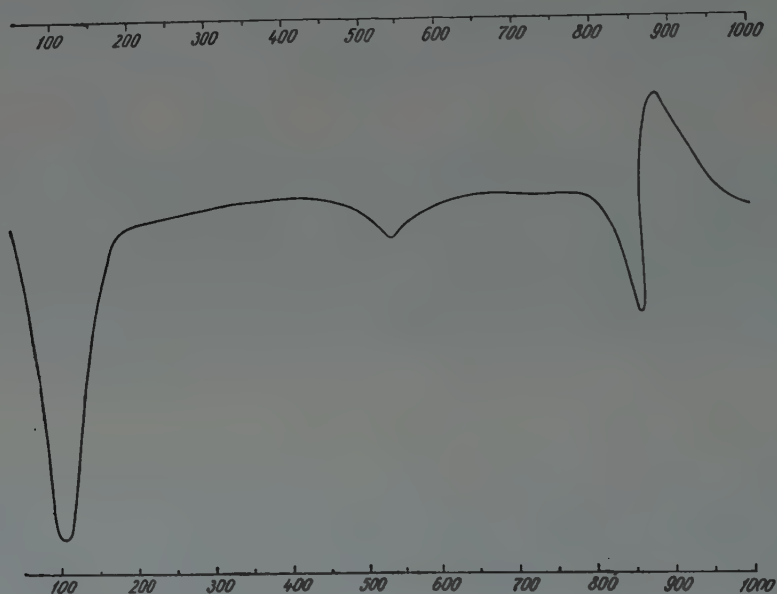


Abb. 13. DTA—Diagramm des Materials von Komló, Tiefhorizont II.

Nach dem DTA-Diagramm des Horizonts I gehört das herrschende Tonmineral zur Montmorillonitgruppe (Abb. 14). Die ursprüngliche endotherme Kurve ist zwischen 100 und 200° C mit keinem Kamm versehen, sondern erinnert an den Na- bzw. K-Morillonit. Die Ausgleichung des aufsteigenden Astes der Kurve ist die Folge des MgO -Gehalts; das ist im Falle des Magnesiummontmorillonits (BECK, Fig. 4) auf dem von BECK [3] nach SPEIL mitgeteilten Diagramm zu sehen. Dagegen ist auf dem von BARSHAD [2] veröffentlichten Diagramm des Mg-Montmorillonits mit Kationenaustausch die Kurve mit einem Kamm versehen.

Das DTA-Diagramm des Komlóer Horizonts I stimmt mit dem DTA-Diagramm des Montmorillonits von Geisenheim überein (GRIM—ROWLAND [5]).

Nach der ersten endothermen Spitze (100°C) sollte zwischen 600 und 700°C eine zweite erscheinen; diese fehlt aber, und dafür tritt um 550°C eine endotherme Spitze auf, die wahrscheinlich dem Quarz entspricht.

Diese Spitze ist nicht mit der zweiten endothermen Spitze des Kaolins, Halloysits, Illits identisch. Sie kann aber der bei dieser Temperatur erschei-

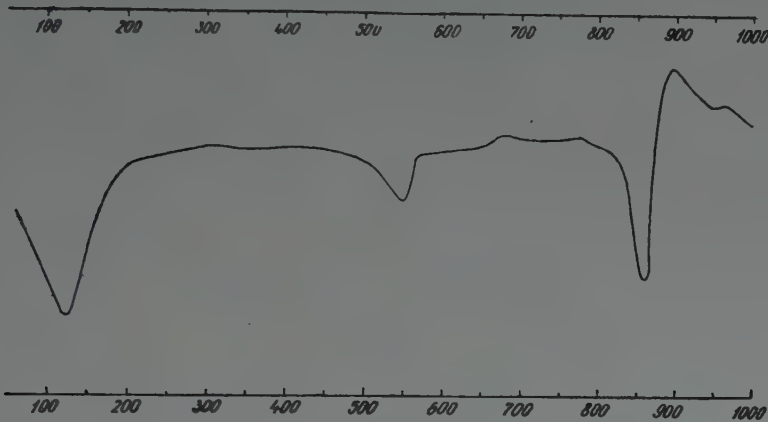


Abb. 14. DTA—Diagramm des Materials von Komló, Horizont I.

nenden zweiten endothermen Spitze der künstlichen Mischungen von Montmorillonit und Illit entsprechen (GRIM—ROWLAND [5]).

Die dritte endotherme Spitze erscheint bei genau 900°C .

Die Entstehung des Komlóer Bentonits

Mit den petrographischen Eigenschaften des Komlóer Andesitvorkommens hat sich MAURITZ [8] befasst und festgestellt, dass das in frischem Zustand graue, sehr massige Gestein sowohl nach seinen petrographischen Eigenschaften als auch seiner chemischen Zusammensetzung typischer Andesit ist. Er hat auch seine rötlichgelbe Varietät beobachtet und hält es diesbezüglich für wahrscheinlich, «dass hier keine einfache Verwitterung, sondern irgendeine postvulkanische Veränderung vor sich gegangen ist». Die auf Verwitterung hinweisenden Minerale (Chlorit, Kalzit) spielen eine ganz untergeordnete Rolle.

Nach den geologischen Beobachtungen von E. VADÁSZ [12, 13] fällt das Streichen des Amphibolandesits in die Fortsetzung des Phonoliths von Kövesd. Aus der Lagerung des Sedimente ist zu schliessen, dass er in der Achse einer

Wölbung liegt. Das Material des monogenen Vulkans drang an der Helvet-Torton-Grenze in der Spalte zwischen den Sedimenten empor.

Das mit dem Bentonit sich unmittelbar berührende andesitische Gestein der Gangwände ist ganz frisch, ebenso wie das in den Bentonit eingeschlossene Gestein; an den Bestandteilen ist keinerlei Veränderung wahrzunehmen.

Im Verlauf der Komlóer Steinkohlenforschungen wurde beim Eingang der Andesitsteingrube eine Tiefbohrung vorgenommen. Nach der gefälligen Mitteilung der geologischen Forschungsabteilung des Komlóer Steinkohlenbergbau-Trustes führte diese Bohrung durch die folgenden Schichten:

Nummer der durch- bohrten Schicht	Gestein	Schichtdicke	Gesamttiefe
1.	Grauer, frischer Andesit	16,20	16,20
2.	Verwitterter, lilaroter Andesit	9,45	25,65
3.	Verwitterter, hellbrauner, grobkörniger andesitischer Agglomerattuff	4,35	31,00
4.	Verwitterter, grünlichgrauer andesitischer Agglomerattuff	5,85	36,85
5.	Harter, kalkiger, grauer, mittelfeiner Sandstein	8,99	45,84
6.	Grauer, fleckiger Mergel mit rostig gefärbten Limonitpartien	17,21	63,15
7.	Grauer, frischer Andesit	0,30	63,45
8.	Grünlichgrauer, harter, fleckiger Mergel mit gelblichen Partien	3,55	67,00
	Die weiteren Schichten sind für unser Untersuchungsmaterial unwesentlich		

Die vorstehend angeführten Schichten mit Ausnahme der Sedimente 5,6 und 8 wurden näher untersucht.

Die petrographischen Eigenschaften des grauen Andesits stimmen völlig mit den Eigenschaften des von MAURITZ beschriebenen Komlóer Amphibolandesits überein. Der Andesit der Bohrungsschicht 7 stammt wahrscheinlich nicht von einem früheren Lavaerguss, sondern gehört zum Andesit der Schicht 1; beide sind einander in allem gleich.

Die beiden andesitischen Agglomerattuffe der Schichten 3 und 4 weichen voneinander bloss in der Farbe ab. Die Andesitstücke des Agglomerats sind durch ein grünlichgelbes (Schicht 3) oder grünlichgraues (Schicht 4) Opalbinde-
mittel ($n < 1,53$) verkittet. Die Andesitstücke sind petrographisch mit dem grauen Amphibolandesit identisch und haben sich nur in der Masse verändert, wie der von MAURITZ beschriebene rötlichgelbe Andesit.

Das als verwitterter, lilaroter Andesit bezeichnete Gestein der Schicht 2 ist mit Schicht 3 identisch, demnach ebenfalls andesitischer Agglomerattuff. Er hat indes eine abweichende Farbe; die Andesitstücke sind etwas lilarötlich. Der Bindestoff dieses Gesteins ist gräulichgelber Opal. In das Opalbindemittel der Tuffschichten 2, 3 und 4 sind abgerundete graue oder bogenrunde Kanten aufweisende farblose Quarzkörner eingebettet, in der grössten Menge in Schicht 2. Ausser Quarz erscheint auch Kalzit in geringer Menge.

Die petrographischen Eigenschaften des Amphibolandesits und des Andesittuffes zeigen offenbar, dass das bentonitische Material der Gänge nicht aus dem Andesit, sondern aus seinem Tuff entstanden ist.

Die Entstehung des Komlóer Bentonits kann man sich folgendermassen vorstellen.

Die Vulkantätigkeit begann mit Tuffausstreuung. Diese dauerte nur eine kurze Zeit; darauf ist aus der verhältnismässig geringen Dicke der Tuffschicht zu schliessen. Anlässlich der Tuffausstreuung gelangten feine Gesteinstrümmer und Glas auf die Oberfläche. Zugleich fielen auch Lapilli. Ihre eckigen Stücke wurden später von Opal verkittet. Das Gestein der Andesitlapilli ist dem zuerst von MAURITZ beobachteten rosafarbigem, rauhen, durch postvulkanische Einwirkung veränderten Andesit der Oberfläche völlig gleich. Das ursprünglich frische Material der Lapilli veränderte sich im Laufe der späteren hydrothermalen Vorgänge, als auch der Opal entstand. Der Opal ist vom Eisen gelblich-braun. Limonitausscheidungen erfolgten häufig. Auf den Agglomerattuff ergoss sich die Andesitlava. Während der Abkühlung des Andesits entstanden im bereits erstarrten oder erst erstarrenden Gestein richtungslose und verschieden breite Spalten.

Am Ende der Vulkantätigkeit stiegen hydrothermale Lösungen empor. Diese drangen in die bereits vorhandenen Andesitspalten ein und lagerten da die Minerale des Bentonits ab. Unter der Einwirkung der hydrothermalen Lösungen bildete sich aus dem Gesteinsglas des Agglomerattuffes Montmorillonit. Die rauhe, zuweilen poröse Oberfläche der unverändert gebliebenen Gesteinsglassplitter liefert den Beweis für die Umwandlung. Der MgO-Gehalt der Lösungen förderte die Montmorillonitbildung.

Die Hydrothermen führten nicht nur gelöste Stoffe mit sich empor, sondern auch die Quarzkörner des unter den Tuffen lagernden Sandsteins; dies wird durch die in den Opalstoff der Tuffe eingebetteten, abgerundeten Quarzkörner bewiesen.

Der Quarz stammt aus den Schichten unter dem Amphibolandesit und seines Tuffs und wurde in den Tuff und in den Bentonit von emporsteigenden Lösungen bloss emporgebracht.

Der Opal wurde aus den hydrothermalen Lösungen ausgeschieden, verkittete die Andesitstücke des Agglomerattuffes und geriet auf diesem Wege in den Bentonit.

Der Tridymit wurde aus der bereits stärker (bis 130° C) abgekühlten Lösung ausgeschieden.

Der Chlorit erscheint als Umwandlungsprodukt.

Die in geringer Zahl beobachteten Tafeln und Leisten des Feldspats wurden von den empordringenden Lösungen wahrscheinlich aus dem Tuff oder von der Wand des Andesits mitgebracht. Da sich die Bentonitisierung des Glases rascher vollzog, blieben die Feldspate erhalten.

Der hie und da auftretende Kalzit entstand erst in der Zeit nach der Bentonitisierung aus dem abwärts sickern den kalten Wasser. Das beweist die an der Grenzfläche des Amphibolandesits und Bentonits erscheinende körnige oder kristallische Kalzitschicht, denn ihre körnige Fläche ist stets dem Andesit, ihr kristallischer Teil aber dem Bentonit zugewendet.

Die Bildung des Bentonits bzw. die Entstehung des Montmorillonits begann bei etwa 400° C; das wird von dem neben dem Montmorillonit äusserst untergeordnet auftretenden Kaolinit bezeugt.

Die Entstehung des Bentonits von Komló (Mecsek-Gebirge) weicht demnach von der Bildung der meisten ungarischen Bentonite ab; er entstand nicht aus der unter Wasser erfolgten Verwitterung der vulkanischen Stoffe, sondern aus der hydrothermalen Umwandlung des vulkanischen Glases.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, Fr. K. Árkosi, G. Bidló, Fr. V. Koblenz und Frau S. Nemes für ihre wissenschaftliche Unterstützung meinen innigsten Dank auszusprechen.

ZUSAMMENFASSUNG

Südlich von Komló in dem Andezit kommen mit tonartigem Mineral ausgefüllten Spalten von der Breite 20–30 cm vor und treten in verschiedenen Horizonten auf. Es wurde das tonige Mineral von Tiefhorizont II. und Horizont I. der Andezitsteingrube untersucht.

Die Farbe des Minerals ist gräulichgrün—grünlichschwarz—schwarz. Bruch ist uneben, muschelförmig. Härte: 2,5.

Durch optische Untersuchungen sind in der Reihenfolge ihrer abnehmenden Menge folgende Minerale zu erkennen: Montmorillonit, Gesteinsglas, Opal, Quarz, Chlorit, Feldspat, Tridymit, Kalzit, Apatit, Kaolinit und Illit (?).

Zur genaueren Bestimmung der obenerwähnten Mineralien wurden Färbungsversuche durchgeführt. Als Färbestoff diente eine alkoholische Lösung 1 : 500 von Akridingelb G.

Nach elektronmikroskopischen Untersuchungen wurden die Eigenschaften der Mineralien des Bentonits festgestellt.

Nach der Debye-Scherrer Röntgenaufnahmen ist die Hauptmasse des Materials beider Horizonte Montmorillonit.

Die chemischen Analysedaten deuten auch auf Montmorillonit.

Nach den DTA-Diagrammen beider Horizonte gehört das herrschende Tonmineral zur Montmorillonitgruppe.

Der Bentonit von Komló entstand nicht aus der unter Wasser erfolgten Verwitterung der vulkanischen Stoffe, sondern aus der hydrothermalen Umwandlung des vulkanischen Glases.

SCHRIFTTUM

1. Árkosi, K.—Barna, J.: Hazai bentonitok elektronmikroszkópos vizsgálata (Elektronmikroskopische Untersuchung ungarischer Bentonite). Bányászati Lapok, 1952.

- Arkosi, K.—Barna, J. : Results of electron-microscopic investigation of Hungarian bentonites and a halloysite sample from Felnémet. *Acta Technica*, T. VII, fasc. 1—2, 1953. 71—73.
2. Barshad, I. : The effect of the interlayer cation on the expansion of the mica type of crystal lattice. *Am. Min.*, **35**, 1950. 225—238.
3. Beck, C. W. : An amplifier for differential thermal analysis. *Am. Min.*, **35**, 1950. 508—524.
4. Correns, C. W.—Mehmel, M. : Über den optischen und röntgenographischen Nachweis von Kaolinit, Halloysit und Montmorillonit. *Z. f. Krist.*, **94**, 1936. 337—348.
5. Grim, R. E.—Rowland, R. A. : Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials. *Am. Min.*, **27**, 1942. 746—761, 801—818.
6. Jung, H. : Zur Kenntnis des Montmorillonits. *Chemie d. Erde*, **11**, 1938. 287—293.
7. Maerz, A.—Paul, M. R. : Dictionary of color. New York—Toronto—London, 1950.
8. Mauritz B. : A Mecsek-hegység eruptívus kőzetei (Die eruptiven Gesteine d. Mecsek-Gebirges). *M. Áll. Földt. Intézet Évkönyve*, **21**, 1913.
9. Ottemann, J. : Pseudomorphe Erscheinungsform anorganischer Schichtgitterkristalle. *Geologie*, **2**, 1953. 351—360.
10. Schüller, A. : Eine natürliche Mineralsynthese von Montmorillonit im Nephelinbasalt des Grossen Dolmar bei Meiningen. *Heidelberger Beitr. z. Min. u. Petr.*, 1953. H. 4.
- Ardene, M.—Endel, K.—Hofmann, U. : Untersuchung feinsten Fraktionen von Bentoniten und Tonböden mit dem Universal-Elektronmikroskop. *Ber. Deutsch. Keram. Ges.*, **21**, 1940.
- Brandenberger, E. : Grundlagen einer Stereochemie der Kristallverbindungen in den Portlandzementen. *Schweiz. Archiv*. **2**, 1936. 45—58.
11. Tröger, W. E. : Tabellen zur opt. Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale. Stuttgart, 1952.
12. Vadász, E. : A Mecsek-hegység (Das Mecsek-Gebirge). *Magyar Tájak Földtani Leírása*. Budapest, 1935.
13. Vadász, E. : Magyarország földtana (Die Geologie Ungarns). Budapest, 1953.
14. Vendel, M. : Zur Bestimmung der Lichtbrechung silikatischer Tonminerale. *Chemie d. Erde*, **15**, 1945. 325—370.
15. Votava, E. : Fluorochromierungsstudien an stark zerkleinerten Mineralien. *Tschermak's min.-petr. Mitt.*, Dritte Folge, **3**, 1953. 154—157.

МЕСТОРОЖДЕНИЕ БЕНТОНИТА В РАЙОНЕ КОМЛО

Л. ТОКОДИ

Резюме

К югу от Комло встречаются в андезите трещины шириной в 20—30 см, заполненные глинистым минералом. Ширина, направление и проявление трещин различны. Автор исследовал материал, собранный во II-ом глубоком горизонте и в I-ом горизонте.

Цвет глинистого минерала сероватозеленый — зеленоваточерный-черный. Излом неравномерный, раковинистый. Твердость : 2,5.

Материалы, установленные в бентоните оптическим исследованием : монтмориллонит, каменное стекло, опал, кварц, хлорит, полевошпат, тридимит, кальцит, апатит, каолинит и иллит (?). Вышеназванные минералы приведены в порядке уменьшения их количества.

С целью более точного определения вышеназванных минералов, были проведены красильные опыты. В качестве красильного вещества был применен желтый акридин G в растворе алкоголя 1—500.

Оба горизонта материала были исследованы электромикроскопически. Было установлено, что главной составной частью бентонита является монтмориллонит. Рентгеновские снимки подтверждают результаты предыдущих исследований.

Также по данным химического анализа главной составной частью бентонита является монтмориллонит. Нерастворимый в соляной кислоте остаток — опал. Согласно диаграммам ДТА, господствующий глинистый минерал принадлежит к группе монтмориллонитов.

Образование бентонита из Комло отличается от происхождения других до сих пор известных венгерских бентонитов : он образовался не из происшедшего под водой выветривания вулканических веществ, а из гидротермального преобразования вулканического стекла.

GROSSTEKTONISCHE GRUNDLAGEN DER GEOLOGIE UNGARNS

Von
E. VADÁSZ

L. EÖTVÖS UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Vorgetragen in der Sitzung der Ungarischen Akademie der
Wissenschaften vom 18. Juni. 1954

Einleitung

Verfasser hat in einem unter dem Titel «Magyarország földtana» (Geologie Ungarns) erschienenen Buche eine konstruktive Synthese der bisher bekannten stratigraphischen und paläogeographischen und der daraus folgenden vulkanologischen und tektonischen Beobachtungstatsachen der Geologie Ungarns gegeben.

Die Konstruktivität einer derartigen Synthese hängt zu guter Letzt von der Summe persönlicher Beobachtungen ab: mangels solcher werden sich Ungleichheiten der Wertung ergeben und die Schwierigkeiten nur noch gesteigert durch das Veralten, respektive vollkommene Fehlen von Literaturangaben betreffs gewisser Gebiete. Schliesslich, die gegebene Synthese kann nicht als abgeschlossen betrachtet werden, da sich die neuen Angaben, dank der neu aufgenommenen, grosszügigen geologischen Forschungen und besonders der Bohrungen, die die bedeckte Tiefstruktur des Alfölds (Ungarische Tiefebene) aufschliessen, von Tag zu Tag vermehren.

In Unkenntnis des Beckengrundes konnte man bisher den geologischen Baucharakter und die grosstektonische Zugehörigkeit Ungarns nur in allgemeinen Zügen, im Rahmen dieser oder jener Theorie alpiner Gebirgsbildung deuten. Ungarn liegt im Zwischengebiet der grossen Gebirgszüge von Alpiden-Karpatiden und Dinariden. Sein Neoid-Oberbau besteht aus kristallinen und paläozoisch-mesozoischen Grundgebirgsgliedern, aus paläogen-neogenem Hangendgebirge und aus Beckenbildungen, die auf den tieferliegenden bedeckten Teilen des letzteren liegen. Die ganze Neoid-Struktur liegt in unzweifelhaft autochthoner Weise auf einem gleichsam autochthonen variszischen Unterbau, und ist von mehr oder weniger schuppig-gefalteter, bruchgefalteter oder gebrochener, nie aber von Deckenfaltungs-Struktur. Die geologische Grosstektonik Ungarns wird im folgenden mit Rücksicht auf die Art, die Kontinuität, respektive Lückenhaftigkeit der Sedimentation, ohne weitere Diskussion, anhand einer tabellarischen Übersicht der stratigraphischen Reihenfolge der Bildungen, des Vulkanismus und der tektonischen Bewegungen behandelt.

Tektonische Lage und Zugehörigkeit

Man hat in der älteren Literatur das Transdanubische Mittelgebirge mit seinen 1000 m nur selten annähernden Höhen, anhand seiner geographischen Position als Fortsetzung der Alpiden angesehen. Das Transdanubische Mittelgebirge wird von SUESS in seiner Arbeit «Das Antlitz der Erde» (Bd. I, S. 303) als eine im Bachergebirge wurzelnde östliche Verzweigung der Alpiden dargestellt, mit nordwestlicher Bewegungsrichtung eine tektonische Linie entlang, die im Innern der Karpaten, zum Balatonsee parallel verläuft. Das Bükkgebirge gehört nach SUESS auch zu dieser, südlich der Balaton-Linie versunkenen, innenkarpatischen Zone.

Nach L. LÓCZY sen. [13] «besteht die innere Peripherie des Ungarischen Beckens...» «...aus zerfetzten alpinen Gebirgsresten.» «Die Mio-Pliozänschichten sind im Becken im allgemeinen waagrecht gelagert, sie haben nur am Beckenrand, besonders im Süden, und in der Umgebung der herausragenden Mittelgebirgsglieder posthume Brüche und Fältelungen erlitten.» Die denudierten kristallin-paläozoischen Gebirgsreste an der westlichen Grenze wurden auch von LÓCZY als Fortsetzungen des kristallin-alpinen Zentralmassivs und des Bacherzuges betrachtet. Die neuesten Erkenntnisse haben seine oben zitierten grosszügigen Feststellungen auch in Kenntnis der näheren Einzelheiten unterstützt.

Das Bükkgebirge wurde von V. UHLIG 1907 in der tektonischen Umdeutung der karpatischen Deckentheorie als eine ostalpin entwickelte Decke in der Innenzone der Karpatiden aufgefasst. Das Transdanubische Mittelgebirge wurde von ihm auch als Decke gewertet. Er hat das Vepormassiv zwischen Bükkgebirge und slowakischen Gemeriden für autochthon angenommen.

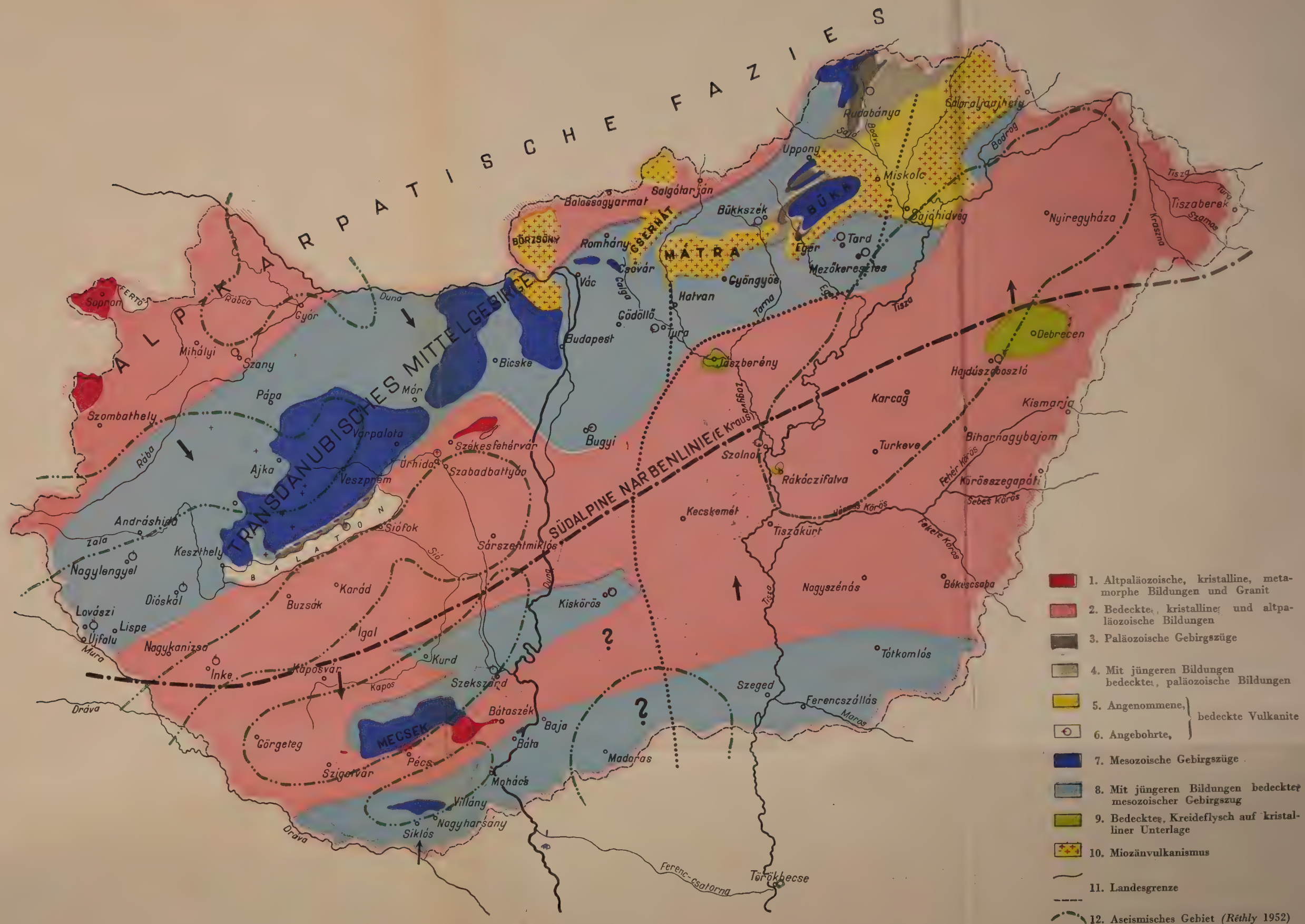
Im Sinne UHLIGS wurden die ungarischen Gebirgszüge auch von KOBER in der gleichen Weise gedeutet [6]. Später hat er in seiner grosszügigen bilateralen Orogen Theorie über die Faltung des alpinen Orogens Ungarn bzw. das Alföld (Ungarische Tiefebene) als Internide, die Ungarischen Mittelgebirgszüge als Zwischengebirge gewertet. Es folgt aus dieser orogenetischen Deutung eine kratogene Tektonik für das Alföld im deckig gebauten Rahmen der Karpatiden und Dinariden. Die aus dem Becken hervorragenden Mittelgebirge, wie z. B. der Bakony, sind nach KOBER «flachliegende Schollen ohne besondere Bewegungen». Betreffend der autochthonen oder «schwimmenden» Lage der Letzteren wurde keine Stellung genommen.

Der Begriff der Internide für Strukturen solcher Art ist in tektonischen Betrachtungen allgemeingültig geworden, mit eingehender Unterscheidung gewisser Untertypen. Auch die dazugehörigen Zwischengebirge von STAUB als östliche Virgationen des Alpidenzuges näher gekennzeichnet. Die Ungarische Tiefebene, das «pannonische Massiv» zwischen Karpatiden und Dinariden hat er als das klassische Zwischengebirge Europas angesehen. Bei den Verzweigungsstellen der Kettengebirgszüge fügen sich weniger dislozierte Schollen zwischen die einzelnen Ketten ein.

Im Zusammenhang mit der tektonischen Lage der Ungarischen Ebene hat das Werk von H. БÖCKH über Iran besonderes Interesse [2]. Das Iraner Zwischengebirge («median mass») liegt mit seinem geologisch verschiedenen Bau im Hinterland der dortigen Deckenzonen. Die emporragenden Gebirgszüge bestehen aus abnormal übereinandergelagerten Schichten von Kambrium, Devon, Karbon, Trias, Jura, Kreide, Eozän, Miozän und Pliozän, mit einer Tektonik ohne jegliche alpinotype Bewegungen. Die kambrischen Schichten liegen auf der durch präkambrische Bewegungen gestalteten Oberfläche des Unterbaus. In den späteren Orogenphasen herrschten dann epirogenetische Bewegungen mit Transgressionen vor, besonders in der Kreidezeit, was die Diskordanz der Kreidesedimente und den Vulkanismus in Kreide und Eozän zu Folge hatte. Das Neogen beginnt mit aquitanischer Transgression; am Ende des Pliozäns, in der rhodanischen Bewegungsphase gehen sehr starke Bewegungen mit erneuertem Vulkanismus vor sich.

H. БÖCKH weist in diesem Zusammenhang auf die analog geartete Struktur des pannonischen Beckens hin. Seiner Meinung sind gewisse Teile des pannonischen Beckens tiefer gesunken, andere aber höher herausgehoben worden als das «Vorland» des Orogens. Die Antiklinale und Senken der iranischen Zwischenmasse haben grösseren Umfang als die der pannonischen Senke, da die Letztere höher gehoben und stärker denudiert wurde. Das Iraner «median mass» besitzt kein alpin, wohl aber ein germanotypes Gefüge, mit einer gewissen Ähnlichkeit zum «Vorland» des Orogens. Der Vulkanismus ist hier gleich stark, jedoch mit verschiedenen Magmentypen. Das Iraner «median mass» ist durchflochten von Produkten magmatischer Tätigkeit; die ungarische Tiefebene ist mit einem Vulkanenkranz umgeben, und starke magnetische Indikationen weisen auch in der Tiefe auf das Vorkommen vulkanischer Materialien hin.

Die ungarischen Geologen haben die Existenz einer Deckenstruktur in der Tektonik Ungarns nie anerkannt. Die geologischen Erkenntnisse haben eine Autochthonie unserer Gebirge



erwiesen. L. LÓCZY sen. nahm in einem seiner posthumen Schriften folgende entschiedene Stellung bezüglich der Deckentheorie ein: «Die geologische Hypothesenkunst der gegenwärtigen sezessionistischen und kubistischen Zeiten, die modernen Deckentheorien haben die Ideen und Gedanken von MOJSISOVIC über das Orientalische Festland verdunkelt...» [16]. «.....es haben die vertikalen Bewegungen, die bis zur Bildung des neogenen Alföld vor sich gingen, plausible und einfachere Erklärungen für manche Tatsachen gegeben, die bisher als Beweise der Deckentheorie angesehen wurden.»

Unbeachtet all dieser Ansichten hat F. PÁVAI VAJNA in einem seiner Aufsätze [18] das tektonische Bauprinzip des alpin-karpatischen Orogens auch auf die Bildungen des «mesozoisch-tertiären Ungarisch-Kroatischen Beckens» zu verallgemeinern versucht. Er begründet dies darauf, dass hier die Sedimente hauptsächlich gefaltet seien und dass ihre Faltung grösstenteils auf den infolge der Senkung der alten Gebirgssstreifen am Beckenrand eingetretenen lateralen Unterschub zurückzuführen sei. «...diese, parallel mit dem Zug der Karpaten verlaufenden Streifen sind am Alföld und in Transdanubien mehrfach wiederholt...» «Diese sinkenden und steigenden Gebirgssstreifen repräsentieren keine kratogenen, sondern, als Teile der alpin-karpatischen Geosynklinale, natürlicherweise orogenen Bewegungen.» Auf diesem Grund stellt er sich innerhalb des alpid-karpatidischen Rahmens, eine «dritte, innere Geosynklinale» vor.

Es ist noch wichtig, von den bezüglich der geologischen Grosstektonik Ungarns gemachten Äusserungen, die neueste kritische Ansicht von E. KRAUS, einem der modernsten Deuter der Orogenese hervorzuheben [10]:

«Das ungarische Tiefland ist nach den seit 1918 durchgeführten, sehr zahlreichen Bohrungen weder eine langdauernde Geosynklinale, noch ein Wurzelgebiet für die grossen karpatischen oder dinarischen Decken. Die Alföldsenke hat vielmehr sehr ungleich abgelagertes Mesozoikum und Tertiär, auch keine Geosynklinale, sondern germanotype Tektonik. Erst die 1,5–2 km Pannon und örtlich 1 km Levantin lassen für junge Zeit eine verspätete Vortiefe erkennen. Diese gehört im S zum Rand des tertiären nordalpin-karpatischen Orogens, so wie die mährisch-galizische im N. Und sie durchbrach dabei die ganze Innenflanke jenes Orogens. Der Lage nach kann man vermuten, dass hier zu der normalen Abbausenkung desselben noch eine ONO-fortsetzende Absenkung durch die Südalpenarbe kam.»

«Von da ziehen Mittelgebirgsschollen aus der Pseudogailtaler Trias und von der Ivansčica über den Bakonywald und das Donauknie bis zu dem oligozän und helvetisch-germanotyp bewegten Mátra–Bükkgebirge im NO. Sie folgen einer gemeinsamen Sedimentationswanne wahrscheinlich zwischen N- und S-Alpenorogen. Diese schwachen Aeste verkümmern offenbar mit komplizierten Teilstrukturen im konsolidierten Ostraum.»

Nach KOBER [6] können die Eigenschaften der Zwischengebirge so zusammengefasst werden, dass das zur Internide gehörende Zwischengebirge einen starrereren Teil der Orogenzone darstellt, das zwar auch orogenetisch geartet sein mag, meistens doch aus kratogenetisch gebauten starren Schollen besteht. Es mag je nach dem Beispiel der iranischen Gebirgsketten oder des ungarischen Alföld ein emporgehobenes Plateau oder eine gesunkene Innentiefe sein. Das Zwischengebirge ist die innere Zone des Orogens, ein «Trennglied» zwischen den einzelnen Gebirgsketten: ein Hinterland, niemals aber ein Vorland der Orogenzone. In der Sedimentbildung kann es eine alpine Schichtenfolge mit mehr kontinentalem Charakter besitzen. Der dazugehörige häufige Magmatismus zeigt intermediär-finale kratogene Eigenschaften mit hauptsächlich atlantischem Vulkanismus. Die Phasen der Gebirgsbildung werden durch regionale Senkungen mit kraftvollen Transgressionen vertreten.

Tatsachen und Ergebnisse der analytischen Untersuchung

Die zitierten Aussagen haben in grossen Zügen die aus der räumlichen Position Ungarns zwischen Karpatiden und Dinariden folgenden grosstektonischen Eigenschaften festgelegt. Sie konnten aber die Frage der faziellen Lage

und tektonischen Eigenschaften der einzelnen Mittelgebirgsglieder, ihre Beziehungen zueinander und zu den Beckenbildungen, sowie ihre Wechselwirkungen in Raum und Zeit nicht richtig klären. Durch eingehende Untersuchungen können die Bewegungsarten, die infolge der Bewegungen entstandenen Deformationen, die tektonischen Formenelemente der einzelnen Gebirgsteile in ihrer zeitlichen Folge, und in ihrem Zusammenhang mit den Bewegungsphasen des alpid-karpatidischen Orogens festgestellt werden. In diesem Zusammenhang muss noch auf den spärlichen mesozoischen, im Kainozoikum hingegen allgemein verbreiteten Vulkanismus Rücksicht genommen werden. Die bisherigen Ergebnisse der geologischen Erforschung unseres Landes sind mit der Angabe der Sedimentation, der Bewegungsprozesse und des Vulkanismus in der beigelegten tabellaren Übersicht zusammengefasst.

In der tektonischen Struktur Ungarns ist die variszische Basis und der neoide Oberbau zu unterscheiden. Wir beschränken uns in der Untersuchung der tektonischen Entwicklung auf den letzteren, und lassen bei der Erläuterung der Tiefstruktur die Interpretation durch Unterströmung im Sinne von AMPFERER und KRAUS [1, 10] einstweilen ausser acht. In diesem Sinne stellen wir den Anfang der tektonischen Evolution Ungarns im Karbon fest und setzen den Beginn der Neoidevolution in die Triasperiode.

Der variszische Unterbau. Die Gebirgsteile in der Umgebung von Sopron und Kőszeg, die Oberflächenreste von Granit und metamorphen Schiefern im südöstlichen Hintergrund des transdanubischen Mittelgebirges und im süd-südöstlichen Hintergrund des Mecsekgebirges sowie die marine karbon-permische Serie des Bükkgebirges und die epimetamorphen Schollen und oberkarbonisch-kontinentalen Sandstein- und Tonschieferreste an der nordöstlichen Grenze weisen ohne Zweifel auf ein überall vorhandenes autochthones Variszikum im Unterbau des ganzen Landes hin. Nach den bisherigen Angaben über ihre oberflächlichen Reste hat sich die durch Granitbatholithe vernagelte Auffaltung dieser keineswegs einheitlichen variszischen Unterlage entschieden vor dem Perm, und zwar in der sudetischen und asturischen, vielleicht auch in der saalischen Phase abgespielt. Das Material des dazugehörigen Quarzporphyrvulkanismus kommt im groben Konglomerat des mittleren und oberen Perms in grosser Menge vor.

Nach STILLE [23] gehört das ungarische Variszikum zur sudetischen Faltungsphase der mitteleuropäischen inneren Variszidengruppe. Dies ist in bezug auf die Soproner und Kőszeger Gebirgsglieder an der Westgrenze, im Zusammenhang mit dem variszischen Zentrum der Ostalpen, als wahrscheinlich anzunehmen. Ihre nach dem Nordosten, resp. Norden gerichteten tektonischen Bewegungen weisen ebenfalls darauf hin. Ihr gebrochener Schollenbau gehört schon zur Erbschaft jüngerer Bewegungsphasen.

Die Zugehörigkeit des kristallinen Zuges von Velence—Balatonsee ist schon schwerer zu beurteilen. Die anliegenden paläozoischen Schichten gehören ins

Unterkarbon, was neuestens durch marine Faunenelemente der Visé-Stufe bewiesen wurde. Die Intrusion des Granitbatholits und die Zeit ihrer metamorphisierenden Wirkung kann auf die sudetisch-asturische Hauptfaltungsphase gesetzt werden. Es sind nach A. FÖLDVÁRI drei Etappen in der tektonischen Evolution des allgemein SW—NO ablaufenden Faltenzuges zu erkennen: erstens die intensive, zweifellos variszische Faltung mit Kristallisierung der Kalksteine durch die Granitintrusion, mit Schieferung, mit breiten flachen Antiklinalenformen und Überschiebungen; zweitens eine Bruchphase, mit Aufbruch in Schollen, hydrothormaler Erzgenese und metasomatischen Wirkungen der Bruchflächen entlang. Nach unseren bisherigen Kenntnissen haben sich diese Bewegungen schon in der infrapermischen Stufe des variszischen Orogens abgespielt. Dementsprechend waren sie auch keine alpine, sondern germanotype Bewegungen, was auf die relativ geringere Mobilität dieser Region schon in den Anfängen der Evolution hinweist. Während der späteren Neoidevolution haben sich die Brüche vielfach erneuert und so zu weiteren Überschiebungen, Verschiebungen und Aufbruch in Schollen geführt.

Die Frage der Zugehörigkeit dieses Variszidenbruchstücks bei Velence und am Balatonsee ist noch einigermassen ungeklärt. Von dem Sopron—Kőszeger Bruchstück unterscheidet es sich sowohl im stratigraphischen, wie auch im tektonischen Bau. Die Forschung der alpinen Zusammenhänge wird durch die dazwischenliegenden mesozoischen Mittelgebirgsglieder von alpiner Entwicklung erschwert. Es konnten nach dem Nordosten, zum marinen Karbon des Bükkgebirges ebenfalls noch keine unmittelbaren Zusammenhänge festgestellt werden, um so weniger, da dort das kristalline Grundgebirge vollkommen unbekannt ist. Nach Süden liegt der Baranyaer Grundgebirgsrest mit ähnlichem Bau, doch wird ihre Verschiedenheit durch die dazwischenliegenden mesozoischen Zügen verwahrscheinlicht.

Das granitische Grundgebirge von Baranya ist auch ein Variszidenbruchstück mit NNO—SSW ablaufendem Streichen. Die überaus intensiven tektonischen Revolutionen des späteren Mecsekgebirges haben die variszischen Gefügienelemente vollkommen ausradiert. Der Granit weist dynamometamorphe Erscheinungen mit mylonitischen Spuren an den tektonischen Kontakten auf. Die Phyllitzone bildet, mehrfach abwechselnd mit chloritischen Schieferungen und stark durchbewegtem Granit, ein Komplex von stehenden isoklinalen Falten. Die Faltung fällt, zusammen mit der syntektonischen Granitintrusion, auf die asturische Faltungsphase; es folgt unmittelbar darauf eine mächtige Quarzporphyrieruption.

Der Granitzug im Mecsekgebirge wurde nach der variszischen Orogenese, vom oberen Perm aus, trockengelegt: die unmittelbare Wirkung dieser kontinentalen Periode kann sowohl im Material der mesozoischen Sedimente, wie auch in den späteren transgressiven, abrasiven Sedimenten überall erkannt werden. Die nächste Überflutung erfolgte erst in der helvetischen Stufe des Miozäns, deren abrasive Wirkung auch auf der heutigen Peneplänfläche des

Granits zu erkennen ist. Die neoiden Bewegungen haben sich in dieser starrerem, einst trockengelegten Masse in der Form von Brüchen, mit Verschiebungen, Aufbrüchen und Senkungen entlang der Bruchlinien ausgewirkt.

Nach L. LÓCZY sen. bilden die kristallinen Grundgebirgsreste von Sopron-Kőszeg, Velence- und Balatonsee, sowie Mecsekgebirge unabhängige tektonische Einheiten, verzweigte Teile der ostalpinen kristallinen Unterlage. Die Reste bei Velence und im Mecsek sind wahrhaftige Kerngebirgsteile, mit diskordant aufgelagerten perm-mesozoischen Schichten. Das variszische Grundgebirge des Mecseks kann auf Grund des dazugehörigen Quarzporphyrs und in Anbetracht fazieller Analogien mit den Südalpen in Zusammenhang gebracht werden. Es ist dies ein Teil eines grossen zusammenhängenden Massivs, das nach dem Süden bis zum Rhodopemassiv reicht, sich auch bis unter dem Alföld fortsetzt und nach unseren bisherigen Kenntnissen mit dem Orientalischen Festland von MOJSISOVICS näher identifiziert werden kann. Nach MOJSISOVICS verschwindet das Orientalische Festland unter dem Alföld rechts von der Save in der Linie Beograd—Zagreb—Pécs—Szabadka. «Im Westen, in Bosnien—Herzegovina herrscht eine durchaus pelagische Entwicklung während der paläozoischen und mesozoischen Epoche, und der Schichtenabsatz ist ein kontinuierlicher. Östlich stösst daran eine Festlandsregion, welche einen grossen Teil der südungarischen Länder, das mittlere Serbien und Rumelien südlich vom Balkan umfasst. Dieses alte, erst während der Jura- und Kreide-Periode teilweise vom Meere überfluthete orientalische Festland trennt die bosnisch-hercegovinischen Alpen vom Balkan-System mit seinen Dependenzen, zu welchen das Banater Gebirge geologisch noch gerechnet werden kann» [16]. Die liasische Uferlinie dieses Festlandes wurde von POMPECKJ im Mecseker kohlenproduktiven Lias festgestellt. Zum Orientalischen Festland zählen wir auch das variszid-kristalline Grundgebirge des Mecseks, das sich in der Linie Szekszárd—Kaposvár in einem breiten Streifen nach dem Westen bis zur Grenze zieht und auch in den Bohrlöchern von Zala nachgewiesen wurde. Diese kristalline Grundgebirgszone mag ein tektonisches Trennglied zwischen Südalpen und Dinariden sein. Eine solche Position wird auch im letzten Aufsatz von KOBER [7] bestätigt, worin dieses Gebiet als Zwischengebirge beschrieben wurde. Folglich gewinnt das Orientalische Festland, besonders in dem modernen, eingehenden Studium der ungarischen Grosstektonik, im Sinne von L. LÓCZY sen., eine neue Wertung.

Heute ist die Anwesenheit der transdanubischen kristallinen Grundgebirgsglieder auch unter den Beckenablagerungen durch Bohrungen bewiesen worden [Mihályi (1600—2500 m), Várpalota, Siófok, Balatonföldvár (285 m), Inke, Görgeteg, Kaposvár, Szigetvár (617 m).] Im Alföld, zwischen Donau und Theiss ist der kristalline Unterbau zwar noch nicht festgestellt worden, doch weist auch der Basalkonglomerat aus groben Phyllit-, Quarzit- und Lyditkiesel mit sandig-kaolinischem Material in einer Tiefe von 1176 Meter der Bohrung

Bugyi II auf die Nähe kristalliner Gesteine hin. An der Ostgrenze, bei Biharnagybajom, bzw. Körösszegapáti ist das kristalline Grundgebirge ebenfalls erreicht worden (1100—1800 m), jedoch in einer dem Bihargebirge in Transsylvanien ähnlichen Entwicklung.

Das marine Oberkarbon und Perm des Bükkgebirges bilden erdgeschichtlich zweifellos ein variszisches Element im ungarischen Teil der mitteleuropäischen inneren Variszidenzone. Faziell sind sie aber vom marinen Unterkarbon und vom kontinentalen Perm in Transdanubien verschieden. Obzwar sie in ihren tektonischen und stratigraphischen Einzelheiten noch weitergehende Klärung erfordern, beweisen sie durch ihre bisher erkannten Eigenschaften die strukturelle Selbständigkeit des Bükkgebirges. Das Karbonmaterial, und besonders der für Oberkarbon charakteristische Fusulinenkalk aus den neuesten transdanubischen Tiefbohrungen (Karád, Buzsák) weist aber auf analoge Bildungen der Karnischen Alpen hin und macht auch den Zusammenhang mit dem Bükkgebirge im Karbonzeitalter wahrscheinlich.

Die Karbonbildungen des Upponyer Gebirges und der Szendrőer Schollen mit ihren variszischen Faltungselementen werden in der gleichen Weise gewertet.

Letztens befinden sich entschieden variszische Schollenreste an der nordöstlichen Grenze, in der Umgebung der Gemeinden Vitány und Felsőregmec, bestehend aus altpaläozoischem Glimmerschiefer, Quarzphyllit, Quarzitschiefer und aus oberkarbonischem Sandstein. Diese sind Reste des versunkenen Zempléner kristallinen Grundgebirges, das mit seinem in Richtung N—S ablaufenden Streichen zum moravo-silesischen Massiv gehört. Die Fortsetzung dieses quer-verlaufenden Variszidengliedes ist anhand der schon genannten Bohrungen an der östlichen Grenze (Biharnagybajom, Körösszegapáti), im Beckenboden nach dem Süden bis zum Bihargebirge wahrscheinlich. Es wurde seinerzeit schon von L. LÓCZY sen. darauf hingewiesen, dass das Bükkgebirge, das Zempléner Inselgebirge und das Bihargebirge mit dem Padurea Craiului (Királyerdő) im Eozän ein zusammenhängendes Festland gebildet haben, das als hohe Wasserscheide die danubischen und transsylvanischen Eozänbecken trennte. Dieser N—S ablaufende Variszidenblock ist erst während der neoiden tektonischen Evolution, zur Zeit des mittel-, bzw. obermiozänen Senkung zerfallen. Es besteht auch die Möglichkeit, dass dieser Block nach dem Süden, entlang der Tiszalinie mit dem Orientalischen Festland zusammenhing. Die den N—S-lichen Variszidenblock durchquerenden und bis ins Alföld hineinziehenden mesozoischen Züge waren auch Sammelbecken, die infolge Zerklüftung durch postvariszische Bewegungen entstanden sind. Wir weisen hier auf den auffallenden Zug der tektonischen Gestaltung hin, dass sich südlich der vom Balatonsee bis zum südlichen Vorland des Bükkgebirges verlaufenden Linie überhaupt keine Paläogensedimente bekannt sind. Südlich dieser «Paläogenlinie» musste offenbar ein aus paläozoisch-mesozoischen Gebilden bestehendes, emporgehobenes Festland existiert haben, das nur von der Miozäntransgression über-

flutet wurde. Dieser starre Damm auf kristalliner Basis konnte wohl einer der biegenden Faktoren bei dem Entstehen des Karpatenzuges gewesen sein.

Zusammenfassend finden wir, dass auf dem ganzen Gebiete Transdanubiens sowohl auf der Oberfläche, als auch in der Tiefe in sicher festgestellten kristallinen Grundgebirgszügen die Faltungsprozesse der Varisziden von der sudetischen bis zur pfälzischen Phase, begleitet von Granit, mit metamorphen Erscheinungen und Gesteinen, sowie mit Quarzporphyrergüssen nachweisbar sind. Quarzporphyrtuffe wurden bisher nicht festgestellt. Der Karbon-Permkomplex des Bükkgebirges besitzt auch eine stark gefaltete Struktur. Die alpinotypen Faltungen der variszischen Orogenese schliessen den ersten nachweisbaren Evolutionszyklus in der Grosstektonik Ungarns ab. In der darauffolgenden neoiden Evolution gibt es in Ungarn keine alpinotypen Faltungen mehr, sondern nur germanotype, bruchgefaltete Züge oder Schollengefüge im mesozoischen Grundgebirge, im Hangendgebirge, sowie in den Zwischengebirgen und Beckenbildungen. Sie beweisen kratögenetisch geprägte Bewegungen, die selbst in orogenetischen Perioden nur überwiegend vertikale, sinkende-steigende Krustenbewegungen hervorgerufen haben, und sich in der sonst kontinuierlichen Ablagerung durch Sedimentlücken und Diskordanzen erkennen lassen.

Der Neoidoberbau. Das ungarische Land ist nach dem Abschluss der variszischen Bewegungen zu einem konsolidierten Unterbau geworden. Seine einzelnen Teile waren aber infolge ihrer verschiedenartigen Entwicklung wohl schon ursprünglich verschieden starr. Die neoide Entwicklung der Sedimentbildung kann vom mittleren, bzw. oberen Perm aus gerechnet werden. Die Bildung der Sedimentwannen wurde wahrscheinlich durch die Mobilitätsdifferenzen der Unterlage, d. h. durch die Tiefstruktur, bedingt. Dementsprechend waren bei der Evolution der Zwischengebirgsglieder mehrere, verschiedenartig ausgebildete, O—W verlaufende Zonen zustande gekommen. Ausserdem gibt es auch einen Unterschied im Ablauf der Sedimentation zwischen den westlichen (Transdanubien) und östlichen Teilen des Landes. Diese zeitlichen und räumlichen strukturellen Verschiedenheiten lassen sich z. T. auf die allgemeine Gestaltung der Tiefstruktur, z. T. auf lokale Verschiedenheiten der tektonischen Bewegungen zurückführen.

Nach der beigelegten tabellarischen Übersicht der Sedimentationsvorgänge ist die mesozoische Evolution in ihrer Totalität auf den Westen (Transdanubien) beschränkt. Im Osten, im Bükkgebirge und in den anliegenden nördlichen Gebirgsteilen ist ein vollkommenes Fehlen der jurassischen und unterkretazischen Ablagerungen und eine lückenhafte Sedimentation in der Trias und Oberkreide wahrzunehmen. Alle mesozoischen Bildungen sind litorale und Seichtmeerablagerungen von alpiner Fazies, mit teilweise sicher festgestellten Herkunft des Trümmermaterials, die ihre Autochthonie beweist. Die in der Obertrias überwiegenden karbonatischen Gesteine sind auch Flachmeerbildungen ohne terrigenes Material (Dolomit und Dachsteinkalk), jedoch die tonig-

knolligen Ammonitenkalke und sogar die Radiolarientonmergel und Feuersteine sind Produkte eines landfernen Flachmeeres. Es können aus solcher Uniformität der Meerestiefe und aus der feststellbaren Mächtigkeit des Schichtenkomplexes Schlüsse auf die Senkungstiefe der Sedimentwanne gezogen werden.

Die mesozoische Sedimentation ging in Transdanubien auf der relativ starren variszischen Unterlage in drei abgesonderten, ungefähr dem Streichen der Ostalpen parallel verlaufenden Kratosynklinalen vor sich; nämlich im Transdanubischen Mittelgebirge (Bakony-, Vértes-, Gerecse-, Pilis-, Budaer Gebirge und Nordöstliche Schollen), im Mecsekgebirge und im Villány—Harsányer Zug. Die vollkommenste Triasserie kommt im Balatonhochland vor, im Anfang mit neritischen Bildungen, die mit allmählicher Vertiefung aus den kontinentalen Ablagerungen des oberen Perm hervorgehen, später, als sich das Terrigenmaterial vermindert, mit chemischen Karbonat-Absätze. Ihre totale Mächtigkeit beträgt 1800 m. Im Mecsekgebirge finden wir eine ähnliche Sedimentation, mit weniger vielfältigen Entwicklungen, mit einer Trockenperiode und Sedimentlücke in der karnisch-norischen Stufe und neubeginnenden kontinentalen Schotterablagerungen im Rhät. Die Mecseker Triasbildungen besitzen trotz ihrer Verschiedenheit und Lückenhaftigkeit dieselbe Mächtigkeit von 1800 m, die, trotz der grossen Lücke, durch die Kompensation der dicken rhätischen Kontinentalschichten ermöglicht wird. Die ähnlich geprägte und entstandene Triasreihe der Alpen mag zur gleichen Zeit 5—6000 m betragen. Der geosynklinale Charakter der Alpen wird eben durch die grösseren Ausmassen der mit der Senkung Schritt haltenden Sedimentation gegeben. Die obertriassische Heraushebung im Mecsekgebirge und die schon in der Ladinstufe beginnende Sedimentlücke im Villányer Zug weisen auf altkimmerische Bewegungen hin. Diese altkimmerischen Bewegungen bewirkten im Nordosten des Ungarischen Mittelgebirges eine teilweise lokale Heraushebung, die im Budaer Gebirge und in den anliegenden nordöstlichen Schollen das Fehlen der rhätischen Sedimente, im Pilis und Gerecse jedoch, wie in den Alpen, das Entstehen von Rissen im Dachsteinkalk, mit diskordant eingelagerten Juramaterial zur Folge hatte.

Die Triassedimentation in den Ostgebieten (Bükkgebirge, Rudabányaer Zug und der Streifen des Gemeridenkarstes jenseits der Grenze), hat sich in ähnlicher Weise gestaltet. Die stetige Sedimentation zwischen der Werfener und Karnischer Stufe reisst im Norikum und Rhät ab. Man muss hier wahrscheinlich auch mit steigenden Bewegungen in der kimmerischen Phase rechnen, was auch durch die kontinentale Entwicklung des Keupers in der subalpinen Karpatendecke bewiesen wird. Das nordalpin-geartete Gips (Haselgebirge) in den Werfener Schichten des Rudabányaer Zuges weicht von der transdanubischen Fazies ab und weist auf karpatische Züge hin.

Die transdanubische Jurasedimentation, beschränkt auf drei getrennte Sedimentationsbecken, weist schon viel grössere Abweichungen in Fazies und

Mächtigkeit, sowie in dem Vorkommen der Lücken auf. Die vollkommenste, stetige jurassische Sedimentreihe entwickelte sich im Mecsekgebirge kontinuierlich aus den kontinentalen Schichten des Rhät durch eine paralische Steinkohlenbildung (Grestener Fazies) und schreitet in einem vollständigen epikontinentalen Sedimentationszyklus mit einer Mächtigkeit von 2800—3000 m und mit ausseralpinen Faunenzügen, durch das allmähliche Ausbleiben des terrigenen Materials, bis zum reinen Kalkstein und zur Regression am Ende des Tithons vor. Im Gegensatz kann die Mächtigkeit der schwer unterteilbaren, für vollständig erklärten Bakonyer und Gerecseer Juraserie des Transdanubischen Mittelgebirges mit seinen charakteristischen, ostalpinischen Sedimentlücken auf nicht mehr als 250 bis 100 m geschätzt werden. In dem dritten Ablagerungsbecken, im schuppig gebauten Villányer Zug wird der Jura durch die transgressive litorale Grudbrekzie der Bathstufe begonnen und nach der Bildung von Callovien- und unteren Malm-Kalken, durch Trockenlegung beendet. Die ganze Mächtigkeit ihrer Schichten mag kaum mehr als 100 m betragen. Der Bakonyer Jura ist, nebst den erwähnten Abweichungen in Fazies und Mächtigkeit, gekennzeichnet durch eine Sedimentation im landfernen Flachmeer von kaum mehr als neritischer Tiefe, unterbrochen höchstens durch einige Triaskalk- und Dolomitinseln von verkarsteter, mit Terrarossa bedeckter Oberfläche. Der Brachiopoden und Krinoiden führende Hierlatzkalkstein ist heute schon allgemein als litorale Bildung anerkannt. Die gemischte, nicht unterteilbare Ammonitenfauna der roten tonigen Knollenkalke spricht mit grosser Wahrscheinlichkeit für eine ähnliche Bildung. Es konnte nur vielleicht die Entstehung der Feuerstein-, Kiesmergel- und Kalksteinschichten mit Radiolarien bestritten werden. Ihre pelagische Entstehung ist schon auf Grund der obigen Ausführungen zweifellos. Sie können aber in Anbetracht ihres Zusammenhanges mit Brekzienschichten und mit schnellen Faziesänderungen keineswegs abyssisch gebildet sein. Dasselbe steht auch für die Bildung der Manganknollen und Krusten in den verschiedenen Horizonten des Bakonyer Jura fest.

Wir haben in der Bakonyer Serie an der Grenze von Mittel- und Oberlias bunte Tone von lokal angereichertem Mangangehalt, mit grauem blättrig-geschichtetem Radiolarientonmergel und zwischengelagertem kiesigen Posidonomyenschichten erkannt. Die diesbezüglich begonnenen vielseitigen modernen Untersuchungen haben hier mangankarbonatische Tonsedimente mit charakteristischen Fischfossilien nachgewiesen. Die Schichten mit schwarzem oxydischem Mangan können durch die epigenetische Oxydation der Karbonate entstanden sein. Nach der Zeugnis der ebenfalls in letzterer Zeit erkannten ähnlichen Bildungen aus dem Mitteloligozän kann dieser feingestreifte, pelitische Mangankarbonatsediment mit Gewissheit als eine Seichtmeerbildung mit eingewaschenen Pflanzenresten betrachtet werden. Die aus den neuesten Untersuchungen hervorgegangene Erkenntnis, dass das Silizium der Radiolarienschalen epigenetisch in Kalk umgewandelt sei, lässt auf noch merkwürdi-

gere Bildungsumstände schliessen. All diese Eigenschaften weisen auf ganz ausserordentliche Bildungsumstände mit rhythmischer Abwechslung von oxydischen und reduktiven Medien hin, das, in Anbetracht der vorhandenen verkiensten und verkohlten Baumstämme, keine Tiefseebildung sein kann. Die Schalen der sonst als Steinkerne vorkommenden Ammoniten sind von der oxydischen Mangankruste unversehrt verwahrt worden.

Auf Grund dieser Eigenschaften betrachten wir die alpine Bakonyer Juraserie als eine Bildung im landfernen Flachmeer von gleichbleibender Tiefe und geringer Bodenschwankung. Im Gegensatz ist der Mecseker Komplex mit seinem stetig sinkenden Beckenboden eine mit dem Sinken Schritt haltende epikontinentale Ablagerung. Im Villányer Zug ist eine infolge Senkung eingetretene Transgression im Mitteldogger von der mancherorts auch in den Alpen nachweisbaren Doggerphase bewirkt worden. Es sind dann am Ende des Jura, in der neukimmerischen Phase alle drei Senken für verschieden lange Zeitspannen herausgehoben worden, wodurch überall Denudationsvorgänge von verschiedenen Ausmassen und unebene Karstflächenbildung vor sich gingen. Die strukturbildende Wirkung dieser epirogenetischen Bewegungen ist nicht nachweisbar. Die Tiefenfortsetzung des Mecseker Jura unter den Beckensedimenten nach dem Osten bis zur Mitte des Alföld wird als höchst wahrscheinlich angesehen.

Die in der letzten Zeit ausgeführte Bohrung bei Kiskőrös hat unter 1500 m dicken Pannon-, Sarmat- und Tortonschichten gut identifizierbare, mit Fossilien nachgewiesene Schichten des Ober-, Mittel- und Unterdoggers sowie des Ober- und Mittellias in der Mecseker Fazies vorgefunden und, in der Tiefe von 2047 m, die Schichten des marinen Unterlias erreicht. Es waren in drei Horizonten der durchbohrten Doggergesteine auch die charakteristischen Mecseker Trachydoleritgänge zugegen.

Es lässt sich in den nordöstlichen Teilen des Transdanubischen Mittelgebirges, im Vértés und im Raum des Gerecse und Pilis eine überaus intensive Denudation des Jura, mancherorts bis in die Trias beobachten. Diese Denudation ist die Folge der ungleichen Hebung der inneren Gebirgsteile dieses Gebietes. Der Schotter der bis zum Eozän dauernden kontinentalen Abtragung ist in den unterkretazischen Grobsandsteinen, Konglomeraten und Brekzien im Norden des Gerecsegebirges und in der darauffolgenden transgressiven Grundbrekzie des unteren Eozäns, sowie in dem kontinentalen Liegenden der eozänen Steinkohlenformation bei Esztergom wiederzufinden.

Zwischen den Kreidebildungen des Transdanubischen Mittelgebirges, des Mecsekgebirges, des Villány-Harsányer und des Rudabányaer Zuges gibt es ebenfalls wesentliche stratigraphische und fazielle Unterschiede. Die litoralen und neritischen Schichten sind überall vorwiegend, mit zwischenlagerten kontinentalen oder lagunaren (Bauxit) und Süsswasserbildungen (Steinkohle) im Bakonygebirge. Aus den letzteren lässt sich in der Kreide über

die Küstenverschiebungen und Steigerungen aus dem Trümmermaterial der Sedimente jedoch über das Wesen des anliegenden Festlandes folgern. Diese Folgerungen sind in der Kreide schon viel eindeutiger, als in den früheren geologischen Perioden.

Die Kreideserie im Transdanubischen Mittelgebirge, im Bakony, Gerecse und Vértes ist nirgends lückenlos, ihre stratigraphische Korrelation kann jedoch trotz Entwicklungsunterschieden im allgemeinen gut durchgeführt werden. Sie gehen an manchen Stellen mit den Bildungen der Berriaser Unterstufe kontinuierlich aus den Tithonschichten hervor; anderswo lässt sich wieder eine Sedimentlücke mit Erosionsdiskordanz beobachten (Tata, Mecsekgebirge). Das folgt offenbar aus der uneinheitlichen Emersion des spätjurassischen Meeresbodens, und weist auf die Denudation einiger küstenartig herausgehobenen Teile hin. Die derartigen Auswirkungen der neukimmerischen Bewegungen sind in Transdanubien überall nachweisbar. Der emersive Bauxithorizont des Bakonygebirges in der Barrêmostufe ist mitsamt der langsamen Ingression des aptischen Meeres auf solche Bewegungen zurückzuführen. Die spätjurassische Heraushebung hat stellenweise zur intensiven Denudation der Juraschichten, mit der verwüstenden Abrasion des aptischen Meeres, mit der Bildung von Karstoberflächen und unmittelbar transgressiver Grundkonglomeraten (Tata) geführt. Es ist auffallend, dass im groben Trümmermaterial dieser Zeit fast ausschliesslich aus der unmittelbaren Umgebung stammende Trias- und Juragesteine vorhanden sind. Nur in den Hauterive- und Barrêmschichten an dem nördlichen Teil des Gerecsegebirges sind auch Quarzgerölle, vermutlich aus den seitdem versunkenen Teilen des kristallinen Vorlandes, in untergeordneter Menge vorhanden.

Die Auswirkungen der austrischen Phase haben sich in weiteren uneinheitlichen Emersionen mit Sedimentlücken und Denudation ausgewirkt. Es ist merkwürdig, dass die weltumfassende Cenomantransgression im Bakonygebirge kaum verspürt wird, — unseres Wissens sind die Bildungen der Cenomanstufe sogar im südlichen Bakony abwesend, und man muss mit einer Trockenlegung nach der Deposition der apt-albischen Schichten rechnen, das bis zu Ende der Turonstufe gedauert haben mochte.

K. BARNABÁS hat neuestens im oberen Teil des Halimbaer Bauxits, unmittelbar unter dem bisher für Turon gehaltenen limnischen Ajkaer Steinkohlenhorizont, eine der Ajkaer Pyrguliferenfauna ähnliche Süsswasser- oder Brackschneckenfauna mit Pflanzenresten aus derselben Fazies erkannt. Die im Gang befindlichen Faunenuntersuchungen werden zur Klärung der Altersverhältnisse der Bauxitbildung berufen sein, nämlich, ob der Bauxit mit dem Barrêmer Bauxithorizont des Nördlichen Bakony gleichaltrig sei, oder ob die Bauxitfauna ein turonischer Vorfahr der Ajkaer Fauna sein könne.

Am Anfang des Senon setzte ein neuer Sedimentzyklus mit kontinental-limnischer Steinkohlenbildung ein, der sich auch im nördlichen Bakony mit

einer entsprechenden küstennahen-neritischen Serie offenbarte. Diese turonische Emersion entspricht der subherzynen Bewegungsphase. Die postaptische vollkommene Trockenlegung des Gerecsegebirges lässt sich ebenfalls auf die austrischen Bewegungen zurückführen. Die Schichten der oberen Kreide kommen im Gerecsegebirge überhaupt nicht vor. In der Gegend von Esztergom, im Pilis- und im Budaer Gebirge gibt es keine Spur von Kreidebildungen, wenn nur die zurückgebliebenen umgelagerten Bauxitfetzen nicht als solche betrachtet werden können. Diese Gebiete wurden z. T. am Ende der Trias, z. T. am Ende des Jura vollkommen trockengelegt und kontinentalen Denudationsvorgängen preisgegeben. In der laramischen Phase hat sich das ganze Transdanubische Mittelgebirgsgebiet vollkommen herausgehoben, und eine von kontinentalen Verwitterungssedimenten (Bauxit?), Verkarstung, und in Einzelheiten nunmehr kaum nachweisbaren Terraingestaltung begleitete, überwiegend bruchartige Gefügeentwicklung erfahren.

Es waren also die im Transdanubischen Mittelgebirge nachweisbaren Erdrindenbewegungen der Kreidezeit von ausschliesslich epirogenem Charakter, die sich in den verschiedenen Punkten des Gebietes in zeitlich gut vergleichbarer Weise, aber mit recht verschiedener Intensität meldeten. Infolge dieser Unterschiede hat sich die Mächtigkeit der Ablagerungen auch sehr verschiedenartig gestaltet. Die vollständige Kreideserie des Bakony mag ungefähr 7—800 m betragen, während die Unterkreide im Gerecsegebirge, auf Grund der Oberflächenaufschlüsse, eine Mächtigkeit von 100 bis 200 m aufweist.

Die bis zur Aptstufe gehörenden Kreidebildungen des Mecsekgebirges sind von ähnlichem Charakter, aber faziell ganz andersartig entwickelt. Es lässt sich hier eine allgemeine Emersion am Ende des Jura beobachten, im Zusammenhang mit verstärkten Erdkrustenbewegungen infolge der einsetzen- den vulkanischen Aktivität. Das Tuff- und Lavamaterial des grösstenteils kontinentalen, am Küstensaum lokalisierten Vulkanismus wechselt sich mit Hauterive- und Barrême fauna führenden litoralen Sedimenten. Die ganze Mächtigkeit des Komplexes mag 100—150 m betragen. Die Fauna setzt auch das Alter des atlantisch gearteten, basischen Vulkanismus fest.

In der austrischen Bewegungsphase, am Ende der Unterkreide ist das ganze Mesozoikum des Mecsekgebirges in annähernd W—O streichende Falten gepresst worden. Die Trachydoleritgänge, die im gleichen Streichen das ganze Gebirge durchziehen, weisen auf das gleichzeitige Entstehen von Brüchen hin. Das Mecseker Mesozoikum ist durch diese Bewegungen in der jüngeren Oberkreide vollständig herausgehoben worden; auf engeren Raum zusammengedrängt, hat es sich — mit dem umgebenden kristallin-paläozoischen Grundgebirge verwachsen — zu einem einheitlichen Festland entwickelt, das bis zum mittleren Miozän dauerte. Der Komplex gebrochener und gefalteter Gefügienelemente bezeugt das Entstehen eines germanotyp gebauten Gebirges als Produkt der orogenetischen Bewegung. Es lässt sich aus den kinetischen Verhält-

nissen des Biegens (Faltung) und Brechens, in Anbetracht der vulkanischen Gänge, auf eine langsame, fortdauernde Bewegung vom Ende des Jura bis zur Aptstufe schliessen, was zugleich eine gleichsam stetige Druckwirkung des Kratogenunterbaus zu bedeuten hat.

In den Kreideschichten des Villány—Harsányer Schuppenzuges lassen sich analoge tektonische Bewegungen, wenngleich ohne Vulkanismus, erkennen. Die von den Mecseker Ablagerungen wesentlich abweichend entwickelte Kalkgruppe weist die auch im Bakony vorkommende Bauxitformation der Barrêmetstufe auf. Die einstigen Küstenlinien der neritischen Kreidesedimente in dem durch südliche Druckkraft aufgestauten Schollenbau des bis zum Aptikum dauernden Komplexes können nicht verfolgt werden. Die Bewegungen lassen sich auf die austrische Orogenphase beziehen.

In den gosauartigen Senonschichten des Uppony—Rudabányaer Zuges sind nur die zusammenhängenden transgressiven Bildungen des unteren Emscherhorizontes und der kampanischen Stufe von den durch Diskordanzen, sowie lithologischen und paläontologischen Faziesdifferenzen gut unterschiedenen Horizonten des ostalpinen Gosau vorhanden. In Mangel der älteren Kreideglieder kann das Alter ihres schollenartigen Gefüges in einer postkretazischen Orogenphase festgesetzt werden.

Laut dem Besprochenen weisen die mesozoischen Grundgebirgsteile des Ungarischen Zwischengebirges fazielle und tektonische Verschiedenheiten infolge ihrer abgesonderten Evolution auf, mit bruchgefalteter (Mecsekgebirge, Upponyer Zug), oder gebrochener Tektonik (Ungarisches Mittelgebirge), entsprechend der steigenden-sinkenden Bewegungsweise ihrer jeweiligen Kratogenunterlage. Auf Grund der Gesamtmächtigkeit (rund 3000 m im Bakony, 5000 m im Mecsekgebirge) besass die Mecseker Sedimentation, gleichbleibende Meerestiefe vorausgesetzt, einen viel rascher sinkenden, folglich um etwa 40% beweglicheren Beckenboden als das Mittelgebirge. Die Unterschiede im tektonischen Entwicklungsgrad der beiden Züge wurden durch diese Mobilitätsdifferenz bedingt. Die grössere Beweglichkeit der Kratogenunterlage wird im Mecsek auch durch den dortigen Kreidevulkanismus bewiesen.

Zu Beginn des Tertiärs ist das ganze Land infolge der epirogenetisch-steigenden Bewegung der laramischen Orogenphase, sich den früher schon herausgehobenen Regionen anschliessend, vollständig trockengelegt und intensiv denudiert worden, mit festländischer Terraingestaltung, bedingt durch die vorherrschenden Gesteinsarten der einzelnen Gebirge und Regionen. Die Einzelheiten dieses postkretazischen Reliefs sind heute nicht mehr zu erkennen. Die kristallinen Grundgebirgskontinente waren anfangs wahrscheinlich in einer höheren Lage, und der Unterschub infolge ihrer Senkung mag die strukturgestaltende Druckkraft für die mesozoischen Zonen geliefert haben. Es ist jedenfalls merkwürdig, dass der Schotter des nahen kristallinen Grundgebirges nur zu Beginn

der Trias, und später auch nur in den Rhät- und Liasschichten des Mecsek vorkommt, um sich erst in der Form von Quarzgeröll nördlicher Abstammung in der Unterkreide des Gerecsegebirges wiederzumelden.

Der süd-südöstliche Teil des Landes verrharnte auch weiterhin in gehobener Lage; Paläogensedimente existieren nur auf den langsam sinkenden Teilen der nord-nordwestlichen und nordöstlichen Gebiete. Das Eozänmeer mag vom Südwesten her transgredierte haben, und besetzte es präformierte bucht- und beckenartige Senken auf dem zweifellos sinkenden Terrain der emporgehobenen mesozoischen Gebirgslugflanken des Ungarischen Mittelgebirges. Nach den bisherigen Daten kommen im Süden der schon genannten Paläogenlinie keine Eozän- und Oligozänschichten vor (s. Karte!). Dies hat zu bedeuten, dass solche Ablagerungen sich nicht auf das kristalline Grundgebirge im Rücken des Transdanubischen Mittelgebirges ausdehnen, und nur an der Nordflanke des Ersteren, bei Urhida in der Linie Balaton—Velenceesee, bis auf den Rand transgredierte haben. Dasselbe steht auch für das kristalline Grundgebirge im Beckenuntergrund des Kisalföld, die heutige Soproner und Kőszeger Variszidenreste inbegriffen, wo das Paläogen auch überall fehlt, fest. Diese Paläogen-Grenzlinien sind, wie wir schon gesehen haben, zugleich grosstektonische Bruchlinien, die die alpinotype variszische Strukturevolution abgeschlossen, und die Entwicklung des Neoidoberbaus eingeführt haben.

Dieses Strukturbild wird auch durch den Amphibolandesit-Vulkanismus auf der kristallinen Basis zu beiden Seiten (Velence-, Börzsöny- und Mátragebirge) bestetigt. Die derart entstandene Paläogen-Sedimentwanne hat von dem Schotter der unmittelbaren Küstengesteine abgesehen, ihr Trümmaterial während der ganzen Zeit vom Norden erhalten, was durch den groben kristallinen Grundgebirgsschotter im Geröll, Konglomerat und Grobsand des Unter- und Obereozäns und Unteroligozäns bewiesen wird. Die häufigen Küstenverschiebungen im Eozän, und der entsprechende vielfache Fazieswechsel der litoralen und neritischen Sedimente sind hauptsächlich durch den Druck des kristallinen Grundgebirgsmassivs im nördlichen Vorland verursacht worden. Bis zum mittleren Eozän gab es im allgemeinen sinkende Bewegungen, später haben sich dann vielfältige Küstenverschiebungen in den einzelnen Regionen abgespielt, und am Ende des Eozäns, zur Zeit der pyrenäischen Bewegungsphase ging eine Emersion von verschieden langer Dauer vor sich: im Bakony-, Vértes- und Gerecsegebirge hat es Ablagerungslücken bis zum oberen Oligozän, bzw. eine sehr starke Infraoligozän-Denudation verursacht.

Diese Bewegungsphase hat in der Gegend von Esztergom, sowie im Budaer Gebirge und nordöstlich davon, nach einer kurzen Regression eine neubeginnende Senkung mit kontinuierlicher marinen Schichtenfolge und mit Regression durch Auffüllung zustandegebracht. Diese stellenweise über 2000 m mächtige subneritische Oligozänserie stellt die grossartigste Senkung des östlichen Paläogenbeckens dar. Östlich von Miskolc ist diese Serie bereits abwesend, und ihr

Mangel weist an etlichen Stellen auf Denudation, an anderen jedoch auf die Existenz von damaligen Festlandteilen hin. Östlich von Eger, im südlichen Deckgebirge des Bükk ist auch schon die kattische Stufe abwesend. Zu gleicher Zeit erfahren die Oligozänschichten des westlichen Sajótales eine erhebliche Verstärkung. Es sieht aus, als ob die steigende-sinkende Bewegungen der einzelnen kratogenen Beckenteile sich isostatisch ausgeglichen haben würden. Analoge Erscheinungen sind von KRAUS bezüglich des alpinen Orogengebietes überzeugend bewiesen worden, was auf die Gesetzmässigkeit dieses Vorganges schliessen lässt.

Was die tektonische Entwicklung betrifft, gibt es in der Paläogenserie keine Faltung. Es können sich höchstens flexurenartige Aufbiegungen mit steilerer Schichtenlage entlang der grossen Randbrüche ergeben. Die Korrelationsuntersuchungen in den Bohrlöchern haben die nähere Feststellung von Formenelementen bisher noch nicht ermöglicht. Die Bewegungsphasen des alpinen Orogenzyklus (pyrenäische, helvetische und savische Phase) haben sich in mehrfachen vertikalen Bewegungen ausgewirkt, in allgemeiner tektonischen Beziehung haben sie aber eher im obereozänen und mitteloligozänen Andesit-, sowie im oberoligozänen Rhyolitvulkanismus eine entwicklungshistorische Bedeutung erlangt.

Die Miozänzeit ist die lebhafteste Periode der geologischen Evolution Ungarns. Es hat darin der heutige tektonische Bau sein endgültiges Gepräge, wie auch die ungarischen Beckenteile (das Alföld und der Pannonische Becken) ihre Gestaltung mit stufenweisen sinkenden Bewegungen erhalten. In der Sedimentation und tektonischen Evolution bis zum Miozän haben sich wesentliche Unterschiede zwischen dem Norden und Süden des Landes, sowie zwischen Transdanubien und Ostungarn gegeben. Die Differenzen sind, wie erwähnt, im Mesozoikum durch die verschiedenartige Entwicklung der Zwischengebirge und im Paläogen durch das emporgestiegene Festland in der grösseren West- und Südhälfte des Landes verursacht worden. Unseren heutigen Kenntnissen nach beschränken sich die vielfältigen, mehr oder weniger vollkommenen Miozänserien auf die als Deckgebirge unterschiedener, den Grundgebirgen angeschmiegteten Oberflächenteile. Hier sind die verschiedenen Glieder der Miozänserie mit mehr oder minder intensiven Küstenverschiebungen diskordant auf die älteren Schichten gelagert. Nach ihrer heutigen Verbreitung liegen sie in den Einbuchtungen und kleineren Mulden der Gebirgszüge am Küstensaum der Beckenformation. Am gegenwärtigen Terrain reichen sie, die erheblich denudierte Mächtigkeit mitgerechnet, bis in die Höhe von 450—500 m.

Die vollständige Miozänserie der Beckenformation konnte bisher noch nirgends in einer der Peripheralfazies analogen Entwicklung vorgefunden werden. Die Unterteilung in Deckgebirge und Beckenformation wird schon allein hiedurch berechtigt, obwohl die Lagerungsverhältnisse in beiden Fällen die gleichen sind. Alle paläogeographischen Vorstellungen aber, die die einheitliche Überflutung des Alföld, des Pannonischen Beckens und Kisalföld während

des ganzen Miozäns behaupten, sind falsch. Nach den fortwährend sich vermehrenden Bohrungsangaben ist im grössten Teil des Dunántúl der Helvet, in etlichen Bohrungen im Komitat Zala der untere Miozän oder eventuell der Katt, im Alföld dagegen der Torton das älteste Miozän glied. Die Torton-schichten, die sich in ihrer charakteristischen Litoralfazies entwickelten, sind mancherorts, besonders am Alföld, intensiv denudiert, vielfach sogar ganz abwesend. Die Schichten des Sarmat und Unterpannons können an gewissen Stellen auch fehlen. In diesen Fällen lagern die Schichten des Pannons, respektive des oberen Pannons unmittelbar auf den alten Untergrund. All das weist darauf hin, dass die Senkung des damaligen Alföld nicht auf einmal, sondern durch das Aufbrechen des alten Festlandes im jetzigen Alföldgebiet, beginnend mit der altsteirischen Orogenphase, stufenweise vor sich ging.

Neben der Stufenmässigkeit der tektonischen Evolution unserer Beckenablagerungen müssen wir aber ein stetiges Sinken annehmen. Die Ausmassen dieses Sinkens sind recht veränderlich; in der Nähe der Zwischengebirge wird der Beckengrund schon in der verhältnismässig geringen Tiefe von etlichen hundert Metern erreicht, in grösserer Entfernung muss man jedoch mit Tiefen von mehreren Tausend Metern rechnen. Die Bildung der Senke ist folglich nicht auf die Biegung der Erdrinde, sondern auf Einbruch durch Verwerfungen zurückzuführen. Laut den bisherigen Angaben über die Mächtigkeit der durchquerten Schichtenkomplexe liess es sich für das Becken im südlichen Zala ein Sinken von 4000 m feststellen. Die neueste Bohrung am Alföld bei Nagyszénás blieb in einer Tiefe von 3000 m noch in pannonischen Schichten stehen. Auf Grund dieser bisher grössten erkannten Tiefe am Alföld kann hier auch mit Senkungen von 4000 m gerechnet werden. Vergleichen wir dies mit der Mächtigkeit des Bakonyer, oder Mecseker Mesozoikum (3000, bzw. 5000 m), so fällt trotz der Ungenauigkeit dieser Werte die grosse Mobilität des miozänen Untergrundes sofort auf, die in Anbetracht der grossen Differenz in der Dauer dieser Epochen, wenigstens das dreissig-vierzigfache der mesozoischen Unterlagenbewegung betragen haben muss.

Für etwaige gegengesetzte, positiv-steigende Bewegungen der sinkenden Beckenteile besitzen wir keinen unmittelbaren Beweis. Es fehlen sogar die in der Randfazies so häufigen Diskordanzen zwischen Sarmat und Pannon und mancherorts zwischen unterem und oberem Pannon. Es ging hier eine stetige Ablagerung der sarmatischen und pannonischen Schichten in einer, von der Randfazies gut abgesonderten Beckenfazies vor sich. Unsere Feststellungen über die Gleichmässigkeit der sinkenden Bewegung und über den Ausgleich der Senkung durch subneritische und sogar litorale Sedimentation wird durch die markante und mit der Randfazies identische Entwicklung der Tortonstufe unterstützt. Nehmen wir eine stetige Ablagerung an, so folgt daraus, in Anbetracht der erwähnten Mächtigkeit, eine Sedimentationsgeschwindigkeit von 1 mm pro Jahr, mit einem entsprechenden jährlichen Sinken, das den

entstandenen Sedimenten Platz gab. Diese epirogenetisch geartete, sinkende Bewegung umfasst die alt- und neusteirische und attische Phase der alpinen Orogenese, ohne dass diese durch ihre deformierenden Wirkungen in der Lagerung der entstandenen Sedimentreihe nachzuweisen wären. Zu gleicher Zeit haben diese Bewegungen überaus charakteristische Strukturwandlungen in den Zwischengebirgen des Beckens verursacht, die aber, trotz der offenbaren Zusammenbewegung, im Beckeninnern vollkommen erlöschen. Die sehr flache Antiklinalen- und Synklinalenformen im Südzalaer Becken sind atektonische Formen, dem Bodenrelief durch Belastungsdruck angepasst. Die in verschiedener Tiefe liegenden identischen Beckenbodenteile sind gebrochene Gebilde. Die in der Murtalsenke, im Steirischen oder Wiener Becken nachgewiesenen Faltungen oder Flexurenformen der Beckenformation sind hier nirgends zu beobachten. Es sind in der Randfazies bruchartige Verschiebungen überwiegend, mitunter mit kleineren Flexuren an den Schollenstauungen. Die sehr starken attischen bis romanischen Bewegungen haben die Miozänschichten im Mecsekgebirge, besonders an dessen Nord- und Südflanke, stark emporgehoben und bis in die vertikale Lage disloziert. Es ist während dieser Bewegungen eine Schuppenstruktur des mesozoischen Grundgebirges entstanden; mesozoische Schichten haben sich in der ganzen Länge des Gebirges auf die pannonischen oder helvetischen Ablagerungen überschoben. Es gibt auch lokale Aufschiebungen von Sarmat auf Pannon (Pécs).

Ähnliche Aufschiebungen sind auch in der Umgebung von Bükkszék (Darnó-Linie im Ostteil der Mátra) und im Upponyer Gebirge während der steirischen Bewegungsphase nachgewiesen worden. An beiden Stellen haben sich mesozoische Gebirgszugsglieder auf Mitteloligozän geschoben.

Geotektonische Synthese

In seiner erdgeschichtlichen und bewegungsmechanischen Evolution ist das Ungarische Becken im ganzen ein schelfartiger Erdrindenteil, ein durch stabilere Gebirgsglieder zerteilter labiler Schelf, eine jungtertiäre interkontinentale Innensenke, mit mächtigen Ablagerungen verschiedener Zeiten, die die anhaltende Senkung ausgeglichen haben. Dementsprechend zeigt Ungarn, umgeben von drei Seiten — im Westen, Norden und Osten — von Variszidengliedern, in seinem geologischen Bau Brüche und Verwerfungen verschiedener Ausmassen und Richtungen, deren Direktion durch die Druckkräfte der umgebenden starren Massen bestimmt wurde. Das Beckeninnere weist auch umfangreiche Formenelemente von vielfältigem Streichen und grossem Radius auf, durch die Bewegungen der starren Unterlage bedingt und ihr durch Lagerungsweise und Belastungsdeformation angepasst. Diese Beckengestaltung steht an der Peripherie mit Steinkohlen, im Beckeninnern mit Erdölbildung im Zusammenhang.

Aus der tektonischen Analyse unserer mesozoischen Mittelgebirgszüge haben sich folgende zusammenfassende Feststellungen ergeben :

Es gibt zwischen den einzelnen Gliedern des Transdanubischen Mittelgebirges Verschiedenheiten in der Entwicklung und Tektonik, besonders die Intensität der Bewegungen betreffend.

Im Ganzen ist der Zug des Transdanubischen Mittelgebirges von gebrochenem Charakter, mit häufigen horizontalen Verschiebungen und Überschiebungen mit longitudinalem Streichen.

Die Stauungen sind im Balatonhochland von grösseren Ausmassen, während die vertikalen Bewegungen in den nördlichen Gliedern des Zuges vorherrschen. Dies mag vielleicht auf die grössere Starrheit des südöstlichen, oder aber auf die grössere Nachgiebigkeit des nördlichen kristallinen Vorlandes zurückgeführt werden.

Die landferne Entwicklung der meisten mesozoischen Sedimente ist, in Anbetracht der geographischen Nähe des damals trockenen Velence—Balatonseer kristallinen Zuges an sich nur mit erheblicher Kompression vorzustellen.

Das Transdanubische Mittelgebirge ist eine faziell den Ostalpen entsprechende geotektonische Einheit mit übergeschobenen Schuppen ohne Deckenbau. Ein auffallender Unterschied ist aber die südliche, bzw. südöstliche Richtung ihrer Bewegungen.

Das Mecsekgebirge ist eine vom Transdanubischen Mittelgebirge auch entwicklungsgeschichtlich abgesonderte, selbständige tektonische Einheit, von bruchgefaltetem Charakter.

Zwischen den beiden Zügen zieht sich ein Variszidenstreifen dahin, der die Verschiedenheiten in der Evolution der beiden Sammelbecken und ihrer Ablagerungen verursachte. Dieses Varisikum kann auch die Periklinalstruktur der Mecseker Züge durch die im Süden und Osten erweckten Gegenkräfte der südöstlich gerichteten Druckwirkungen präformiert haben. Die östlichen und westlichen Glieder der Mecseker Züge weisen grossartige Verschiebungen in entgegengesetzten Richtungen auf; es entstanden entlang der jüngeren Brüche Überschiebungen in den gefalteten Zonen, die am meisten an der Nord- und Südflanke des Gebirges wahrnehmbar sind.

Das Villányer Gebirge ist vom Mecsekgebirge unabhängig und stellt eine sowohl stratigraphisch, wie auch strukturell verschiedene tektonische Einheit mit nördlich aufgestautem Schuppenbau dar.

Die gefaltet-schuppige Struktur des Bükkgebirges weicht, den tektonischen Einheiten der Karpaten anschmiegend, von denen des Dunántúl vollkommen ab. Nebst einer aus metamorphen Eruptivgesteinen, Karbon- und Permschichten bestehenden variszischen Einheit enthält das Bükkgebirge eine andere, von der ersteren abgesonderte tektonische Einheit aus Triasschichten sowie aus Trias- und Kreide-Vulkaniten. Das Upponyer Gebirgsglied fügt sich als selbständige tektonische Einheit mit austrischer Faltung, südgerichteten

wiederholten Schuppenüberschiebungen der steirischen Bewegungsphase, und mesozoischem Subvulkanismus zwischen die Schuppen des Bükkgebirges und der Gemeriden ein.

Der verkarstete Kalksteinzug an der nordöstlichen Grenze hat, auf einer wahrscheinlich weniger mobilen Unterlage, ein starrereres, schollig-tafeliges Gefüge.

Der tektonische Charakter unserer Deckgebirge wird durch ihre Relation zum Unterbau bestimmt. Die Zusammenbewegung beider ist besonders dort augenfällig, wo die jüngsten Bewegungen besonders intensiv waren (Mecsekgebirge). Die litoralen oder epikontinentalen Archipelsedimente des Deckgebirges lassen nicht auf geosynklinalenartige Bewegungen, — d. h. auf entschiedene, systematische Faltung — schliessen. Nach unseren bisherigen Untersuchungen können an gewissen Stellen sanfte Faltenwellen von verschiedenem Ablauf nachgewiesen werden, sie sind allein durch Brüche zerschnitten und meistens auch verwischt worden. Die Fälle von etwa entgegengerichtetem Einfallen haben nicht immer gefaltete Formen zu bedeuten. Die entsprechenden Bewegungsphasen der Alpiden sind infolge der geographischen Position unseres Landes zwar nachweisbar, sie haben jedoch nur den zerbrochenen Schollenbau des Grundgebirges durch jüngere Brüche weiterentwickelt. Die Zeitfolge der Bewegungen ist für alle Deckgebirgsteile als identisch anzunehmen, aber es gibt wohl Unterschiede im Ablauf und Einzelheiten der sinkenden-steigenden epirogenetischen Bewegungen.

Die Bohrungsergebnisse haben es klagemacht, dass in der Tiefe des Beckenbodens nicht ausschliesslich kristalline Massen, sondern auch Triasbildungen der naheliegenden mesozoischen oberflächlichen Grundgebirge vorkommen, und dass folglich mit einem zonar gebauten Beckengrund mit dislokativen tektonischen Grenzlinien zu rechnen sei. Es hat sich auch bezüglich der Beckenablagerungen herausgestellt, dass sich ihre Schichtenfolge in den verschiedenen Beckenteilen nicht immer identisch gestaltet, und dass sich als auffallendster Unterschied das unmittelbare Aufliegen der Pannonschichten auf dem entsprechenden Beckenboden erkennen lässt. Es folgt daraus, dass das ehemalige kristalline oder mesozoische Festland nicht als Ganzes auf einmal, sondern zu verschiedenen Zeiten, in Teilen versunken war.

Die grosse Mächtigkeit der pannonischen Schichten ist in einem allmählich sinkenden, kratosynklinalenartigen Sammelbecken entstanden. Die Entwicklung dieses Beckens ging, wenn auch im Zusammenhang mit den attischen und rhodanischen Faltungsphasen des alp-karpatischen Orogens, doch nur als Folge von synorogenetischen, also mit Orogenphasen gleichwertigen, meistens sinkenden epirogenetischen Bewegungen vor sich. Die mancherorts nachweisbaren Schichten des Levantins und sogar des aquatischen Pleistozäns lassen meistens intensive Sedimentation, folglich auch epirogenetische Bewegungen in den entsprechenden Beckenteilen erkennen. Diese Erscheinungen der Becken-

evolution schliessen die orogenetische Faltung sowohl räumlich, wie auch zeitlich aus. Die sanften Flexuren, Antiklinale und Synklinale mit ihren verschiedenen Achsenrichtungen, die in diesen Bildungen festgestellt, vorausgesetzt oder vermutet worden sind, können keinesfalls als Produkte orogenetischer Faltungsprozesse angesehen werden, vielmehr als Ablagerungsformen, die sich während der langsamen Senkung der Morphologie des Beckensaumes und hauptsächlich der Beckenböden angepasst haben. Sie weisen auf die Existenz von zerstückelten, ungleichartig bewegten, verdeckten Penephlänen (buried hills) in der Tiefe hin. Die geophysikalisch indizierten «Strukturen» im Tiefbau der Beckenbildungen stellen keine gefalteten Formen sondern Horste oder Gräben, resp. Horst- oder Grabenzüge dar. Das Grundgebirge wird unter ihnen durch entsprechende Brüche zerschnitten. Die Tektonik des Wiener Beckens zeigt das gleiche Bild, mit dem Unterschied, dass dort die alpine Orogenese stärkere Dislokationen zustande gebracht hat. Nähere Vergleiche werden sich aber erst anstellen lassen, wenn die isohypsenmässige Verarbeitung der Beckenforschungsergebnisse auch in Ungarn fertig gestellt sein wird.

Die Bewegungselemente und -weisen der ungarischen Kratogenstrukturen müssen in ihrem Zusammenhang mit den alpinen Orogenphasen in Anbetracht der Totalität ihrer stofflichen, räumlichen und zeitlichen Parameter analysiert werden. Diese spiegeln sich am besten in der Kontinuität, bzw. Lückenhaftigkeit der Sedimentation. In gewissen Orogenphasen kann eine Beckenentwicklung mit sinkender Bewegung vor sich gehen. Es ist besonders merkwürdig, dass die kraftvollen schuppigen Überschiebungen am Gebirgsrand in der pannonischen (attisch-rhodanisch-romanischen) und zum Teil noch möglicherweise in der pasadenischen Bewegungsphase mit der Bildung von Ablagerungen grosser Mächtigkeit im Beckeninnern, und mit gleichzeitiger, fast allgemeiner Senkung verbunden sind. Wir haben schon darauf hingewiesen, dass es im Sedimentkomplex des Beckeninnern keine allgemeinen Faltungen oder durchgehenden Brüche gibt. Folglich dürften keine Rückschlüsse auf Faltungsprozesse oder überhaupt auf die Tiefstruktur aus den lokalen Angaben der oberflächlichen Lagerungsverhältnisse gezogen werden.

Magmatismus

Wir haben in der tabellarischen Übersicht der geologischen Entwicklungsgeschichte Ungarns die stratigraphische Verbreitung des Vulkanismus angegeben, und dadurch auch die entsprechenden tektonischen Zusammenhänge veranschaulicht. Die älteste vulkanische Tätigkeit in Ungarn ist der permisch-subsequente Quarzporphyrvulkanismus im variszischen Unterbau des Mecsekgebirges und Balatonhochlandes. Im Upponyer Gebirge lassen sich Diabastuffe

von vermutlich unterkarbonischem Alter beobachten. Im Zusammenhang mit dem Phyllit des Balatonhochlandes gibt es auch Diabastuffe, die wahrscheinlich paläozoisch, aber auch triassisch sein können.

Der neoide Magmatismus meldet sich im südalpin entwickelten Mitteltrias des Balatonhochlandes mit unbedeutendem Diabastuff, in den Aniser Schichten des Bükkgebirges mit Porphyrit und Porphyrituff, in den ladinischen Ablagerungen mit Diabas, Quarzporphyr und Quarzporphyrituff; in den Werfener Schichten bei Rudabánya kommen ebenfalls basische Eruptivgesteine als Produkte teils subvulkanischer, teils subaquatischer Tätigkeit vor.

Eine bedeutende vulkanische Aktivität hat sich im Mecsek zu Beginn der Kreideperiode abgespielt, mit Trachydolerit- und Fonolitausbrüchen aus atlantisch-mediterran geartetem Magmamaterial. Diese Tätigkeit ist mit der Regression des Mecseker mesozoischen Gebietes am Ende des Jura verbunden, mit der epirogenetischen Bewegungsphase, die hier die vollständige Emersion nach der Barrêmostufe verursacht hat. Der Vulkanismus hat sich vor der austriischen Faltung vollzogen, da das vulkanische Material die Faltung im grossen und ganzen schon mitgemacht hat, also präorogenetisch entstand, mit samt seinen subvulkanischen Gebilden, Lavaergüssen und Gängen längs meistens longitudinaler Brüche überwiegend magmakinetischer Abstammung. Der Diabasgabbro und Tuff des Bükkgebirges, sowie der subvulkanische Dioritgabbro im Bodvatal sind auch prägosauische Bildungen.

Spuren von mesozoischem Vulkanismus sind auch von den Beckenbildungen im Komitat Zala und neuestens auch am Alföld bekannt. Der Peridotit in der Kilimaner Bohrung, sowie der Serpentin, basischer Magmatit und Diorit von Inke weisen entschieden auf südalpine Beziehungen hin. Der Diabas der Szolnoker Bohrung am Alföld lässt sich mit ähnlichen kretazischen Gesteinen der westsiebentbürgischen Züge (Mti Apuseni) vergleichen. In der dem Mecseker Jura analog entwickelten Juragruppe der Kiskőröser Bohrung ist unter anderem der charakteristische Trachydolerit vorgefunden worden.

Der in Zwischengebirgen und Beckenbildungen allgemein verbreitete Tertiärvulkanismus kann in seiner kontinuierlichen Tätigkeit schon mit viel grösserer Sicherheit in fast allen Stufen dieses Zeitalters verfolgt werden. Zu diesem Komplex gehören im oberen Eozän die überall in bestimmten Horizonten verbreiteten Amphibolandesituffe des Ungarischen Mittelgebirges, der Amphibolandesit im Granitunterbau des Velence-Gebirges, der älteste Amphibolandesit der sonst miozänen Vulkanitgruppe im Börzsönygebirge, und der Biotitamphibolandesit und -tuff im Osten des Mátragebirges. Die Ausbruchsstätte liegt sowohl im Börzsöny, wie im Mátra auf dem Gebiet der kristallinen Grundgebirgszüge oder in ihrer unmittelbaren Nähe.

Das Material des Oligozänvulkanismus ist ebenfalls allgemein verbreitet. In der Mitteloligozän-Tongruppe gibt es Andesituff-, im oberen Oligozän Rhyolituff- und Tuffitschichten mit unbekanntem Eruptionszentrum, ohne

entsprechendes Lavamaterial. Es findet sich auch im Raum des Dunazug-Gebirges vermutlich oligozäner biotitführender Andesittuff.

Von grösster Bedeutung ist der mannigfaltige Miozänvulkanismus, der am Rande des Ungarischen Beckens in mehr oder minder grosser Verbreitung von der Burdigaler Stufe einschliesslich bis zum Pannonikum zusammenhängend verfolgt werden kann. Es ist dies der innere Vulkangürtel des karpatidischen Orogens, mit mannigfaltigen Repräsentanten von Andesit-, Trachyt-, Rhyolith-, Dazit- und Basaltgesteinen, im ganzen eine pazifisch geartete Magmensippe. In geographischer Verbreitung nimmt dieser Eruptivzug im Norden des Landes, an der inneren Grenze des karpatidischen Orogens, und auf der Peripherie des Ungarischen Beckens Platz. Diese Grenzzone war im Tertiär, besonders aber im Miozän überaus mobil. Ihre Mobilität ist offenkundig die Folge der intrakrustalen Magmenherdgestaltung, was sich auf der Oberfläche in der Form von häufigen Küstenverschiebungen und dadurch verursachten vielfältigen Fazieswechsel bemerkbar machte, und endlich in der oberflächlichen vulkanischen Tätigkeit von Zeit zu Zeit Ausgleich fand.

Ausser den Regionen des oberflächlichen miozänen Vulkangürtels gibt es auch bedeutsame Spuren des Miozänvulkanismus in den Beckenablagerungen des Alföld und Transdanubien, hauptsächlich Tuff- und Tuffitschichten, charakteristisch für gewisse Horizonte, aber auch Rhyolith (Szekszárd), Alkalitrachyt (Sajóhídvég, Telkibánya) und Andesit. Die Vulkanitgruppe mag an manchen Stellen eine bedeutende Mächtigkeit bis in die 1600 m (Sajóhídvég) besitzen. Die geophysikalischen Indikationen haben einen Eruptivzug vom Westen des Börzsönygebirges aus unter dem Kisalföld und Csallóköz, südlich von Kőszeg bis zum Bachergebirge angedeutet. Wir haben seine wahrscheinliche Lage auf die Grenze der Kisalfölder kristallinen und der anliegenden mesozoischen Zone gesetzt, was durch den Andesit- und Andesittuffkomplex, durchquert in diesem Jahr in der Bohrung bei der Gemeinde Szany, bekräftigt wurde. Dieser Andesitkomplex unter dem Kisalföld kann tektonisch als die alpine Fortsetzung des innerkarpatidischen Vulkangürtels bis zum ähnlichen Vulkanismus der Miozänbecken im Ostende der Südalpen betrachtet werden.

Die Fragen der Differentiation und Magmentektonik des ungarischen Vulkanismus ist bei uns im allgemeinen von E. SZÁDECZKY-KARDOSS [27], dann eingehender von M. VENDEL [31] behandelt worden. Laut M. VENDEL bildet die pazifische und untergeordnet mediterrane Magmatitfamilie Ungarns im allgemeinen eine abgeschlossene magmatische Einheit, mit hauptsächlich vulkanischer, untergeordnet subvulkanischer Tätigkeit. Es fehlen uns aber noch die aus der Differentiation abziehbaren magmenkinetischen Folgerungen.

Die allgemeinen Feststellungen der petrographischen Untersuchungen können auch geologisch unterstützt werden. Die Differentiation eines und desselben Muttermagmas während der einzelnen Eruptivphasen benötigt im

räumlichen Verhältnis noch weitere Untersuchungen. Die Identität und gemeinsame Lage der Magmen- und Vulkanherde bleibt noch eine offene Frage. Die Identität des Magmenherdes kann über die Analogien der Magmenarten hinaus, auch in Anbetracht der nicht allzu grossen Dimensionen des Landes als wahrscheinlich angenommen werden. Vom krustenstrukturellen Gesichtspunkte müssen aber nicht all die zeitlich und räumlich weit entfernt erfolgten Eruptionen notwendigerweise aus einem und demselben Magmazentrum ausgegangen sein.

Es ist der gemeinsame Zug des ganzen ungarischen Vulkanismus, dass er auf allen Gebieten, sei es auf sinkendem oder steigendem Terrain, anstatt mit der intensivsten orogenetischen Bewegungen verbunden zu sein, ihnen vorangeht (Mecsekgebirge), oder aber sie begleitet. Der Mecseker Unterkreidevulkanismus mag einen kurzfristigen Präorogenprozess in der damals noch tafeligen Struktur in Zusammenhang mit der austrischen Auffaltung dargestellt haben. Der schwächere, aber mit seinen dünnen Tuffschichten allgemeinverbreitete Eozänvulkanismus fällt auch nicht unmittelbar auf eine aktive Orogenphase. Es deutet vielmehr eine den pyrenäischen Bewegungen vorausschreitende Erdkrustensenkung an. Der unbekannte Eruptionszentrum der unteroligozänen Tuffschichten kann auch mit keiner Orogenphase in unmittelbaren Zusammenhang gebracht werden. Der untere und mittlere Rhyolituffhorizont des Miozänvulkanismus, gleichfalls von unbekannter Eruptionsstätte, geht auf den synorogenetisch bewegten Krustenteilen der steirischen Bewegungen voran. Der mächtige Vulkanismus im Torton und Sarmat, verbunden mit der Hauptfaltungsphase des karpatischen Flysch, bedeutet im ganzen eine schwankende, steigende Bewegung, die dann in der Sarmatstufe überwiegend emersiv wird. Zwar kann der spätpannonische Basaltvulkanismus in die karpatische, rhodanisch-romanische Phase eingereiht werden, aber ohne jegliche Faltung auf dem Eruptionsgebiet.

Nach alledem spielte sich der ungarische Vulkanismus zu allen Zeiten im prä- oder anorogenen Zustand der entsprechenden Gebiete ab, mit prä- oder postorogenen bruchartigen Bewegungen. Die Brüche sind Produkte epirogenetischer Bewegungen; in ihrem Entstehen kann die Magmakinetik auch eine aktive Rolle gespielt haben. Der Tertiärvulkanismus, und besonders seine intensivsten torton-sarmatischen Phasen, sind nicht so sehr mit der karpatischen Orogenese, sondern vielmehr mit der ungarischen Beckengestaltung verbunden. Die Phasen der vulkanischen Tätigkeit beginnen, im Einklang mit der sinkenden Phase der Beckenbildung, nach einer längeren Vorbereitungsperiode mit mehr differenziertem Rhyolitmaterial. Es folgt darauf der Eruptionsparoxysmus mit mobileren Andesitmagmen, und die Phase wird durch den Rhyolit des Restmagmas abgeschlossen. Der Miozänvulkanismus stellt also eine einheitliche magmatische Periode dar, dessen Eruptionen im ganzen an der Beckenperipherie, verbunden mit epirokinetischen Bewegungen, durch überwiegend küstennahe kontinentale Vulkanschlotten vor sich gegangen sind. Die Vulkane in der Beckenmitte sind aber auf die abgrenzenden Randbrüche der einzelnen tektoni-

schen Einheiten lokalisiert. Es ist merkwürdig, dass die Lavenbildungen des Miozänvulkanismus, mit der Ausnahme des Amphibolandesits von Komló, nie ins Grundgebirge hineindringen, obwohl sie in ihrem Weg zur Oberfläche seine Fortsetzungen in den Beckenböden durchbrechen mussten. Prämiozäne Vulkane gibt es auch im Innern der paläozoisch-mesozoischen Grundgebirgsszüge. Es fusst auch der Eozänvulkanismus, und in einem gewissen Masse vielleicht sogar die unbekannte Eruptionsstätte des oligozänen Vulkanismus auf dem Gebiet der kristallinen Grundgebirge. Das prämiozäne Entstehen der Grundgebirgen-Randbrüche wird durch die räumliche Verteilung der Miozänvulkane bewiesen.

Der Vulkanismus des innerkarpatischen Vulkanengürtels lässt sich als Ganzes am besten mit dem pazifisch-amerikanischen Orogenvulkanismus vergleichen. Es ist eine andesitisch-dazitische Magmaeruption von Vorlandcharakter mit einem Explosivindex von wenigstens 60–80%, und mit überaus intensiver Tätigkeit, die Stratovulkane, Lavenkegel und Kalderen entstehen liess. Der im Alttertiär (Obereozän) beginnende Vulkanismus dauerte mit periodischen, mehrfach wiederkehrenden Wandel der Magmeneigenschaften bis zum Ende des Tertiärs fort, und wurde mit junger basaltischer Schlusstätigkeit beendet. Plutone sind abwesend, aber es können zu gewissen Perioden subvulkanische Gebilde existiert haben, die auf den abweichenden Bau der Erdrinde an den entsprechenden Stellen hinweisen können.

Die Herkunftsfrage des Magmenmaterials wurde neuestens von STILLE [24] behandelt. Er sagt aus, dass das Magma keinesfalls von unter dem Becken herkommen kann, da doch keine alpinotype Faltungen in der heutigen Neoidstruktur existieren. Laut STILLE konnte die kratogene Senkung nicht einmal den Unterteil der ursprünglichen variszischen Sialunterlage in Einschmelzungstiefe gebracht haben. Ein Wandern des Magmas nach dem Beckeninnern hin, infolge der externiden Auffaltung der inneren Flyschzone, lässt sich auch nicht recht gut vorstellen. Die ältere Erklärung der Magmabildung, die auf dem Versinken des gefalteten Komplexes in grosse Tiefen beruht, ist hier auch nicht von Nutzen. Nach STILLES Erklärung hat die Emersion des karpatidischen Sials, der durch Unterfahrgestein noch verdickt wurde, den Mutterstoff des Magmas auf der geschmolzenen Unterlage im festen Zustand nach dem Süden verschoben; dort ist das Material erst der Magmatisierung und Einschmelzung verfallen. Die Verschiebung des Magmamaterials hat sich in der savischen Flyschfaltungsphase vollzogen; das Material ist erst infolge des steirischen isostatisch-sinkenden Unterschubs, entlang steirischer Brüche in Einschmelzungstiefe gelangt. Die Eruption des während dem savischen synorogenen isostatischen Versinken des Sials entstandenen Magmas ist durch die Bruchsysteme der «destruktiven» germanotypen Tektonik, die die alpinotype Strukturevolution abgewechselt hat, ermöglicht worden.

Die Magmatisierung des von der Flyschzone her untergeschobenen Magmamaterials hat sich während dieser Senkung im Miozän vollzogen; dann

ist das Magma nach und nach durch die peripheralen Bruchsysteme aufgebrochen. Die Frage der Magmadifferentiation wird aber durch diese Erklärung noch nicht gelöst; es ergibt sich auch durch die Voraussetzung eines im Wesentlichen gemeinsamen Magmenherdes keine Antwort auf das Abwechslungsproblem der rhyolithischen, andesitischen und endlich basaltischen Stoffe in den aufeinanderfolgenden Horizonten.

Neuestens hat sich R. E. SCHMIDT mit dem geomechanischen Problem des ungarischen Magmatismus befasst [22]. Er sieht die Ursache der kratogen-atlantischen Alkaligesteine in der Leichtigkeit, mit der das Magma in seiner ursprünglichen Zusammensetzung, ohne jegliche Assimilation, durch die klaffenden und aufgezerzten Klüfte der durch die kratogene Erdrinde ziehenden Transversalbrüche aufbrach. Das räumliche und zeitliche Verhältnis der Magmen von relativ höheren oder niedrigeren Azidität wird aber auch hiedurch nicht verständlicher gemacht. Die Veränderlichkeit der Eruptionsweise deutet in Anbetracht der Variation des Explosionsindex zweifellos auf die nicht immer gleichmässig gute Gangbarkeit der Magmenwege hin. Diese magmakinetischen Probleme benötigen noch weitere eingehende Untersuchungen.

Die geotektonische Rolle Ungarns

Der geologische Bau Ungarns ist in ihrem interniden Verhältnis zum alpkarpatischen Orogen von schlüsselartiger Wichtigkeit. Es folgt aus seiner Lage zwischen Karpatiden und Dinariden, dass er gewisse Übergangserscheinungen der tektonischen Bewegung aufweist. Tektonisch ist diese Internide nicht einheitlich; sie besteht aus abwechselnden kristallinen und mesozoischen Zonen verschiedenen Wesens, die sich durch Grenzstreifen berühren und auch in bewegungsmechanischer Hinsicht Verschiedenheiten aufweisen. Der transdanubische Mittelgebirgszug ist im Nordosten vom verschieden entwickelten und gebauten Zug des Bükkgebirges in der Linie Balatonsee—Velenceesee—Mátra-gebirgsvorland abgesichert; im Nordwesten, unter dem Kisalföld ist es aber durch ein versunkenes kristallines Grundgebirge begrenzt, dessen Fortsetzung unter dem Börzsönygebirge bis zum slowakischen Vepormassiv beobachtet werden kann. Dieser Zug ist entschieden der innerste Teil der Karpaten; diese Feststellung wird auch dadurch unterstützt, dass im Miozänschotter, der die versunkenen Gebirgsglieder in der Region zwischen der erwähnten tektonischen Grenzzone im Mátravorland und der nördlichen Landesgrenze bedeckt, neben dem kristallinen Trümmermaterial ausschliesslich karpatidisches Material vorkommt. Es lässt sich dagegen im Westen, in den Schottern bei Sopron schon das entsprechende alpine Triasgeröll finden.

Gemäss den Bohrungen im Komitat Zala kann der mesozoische transdanubische Mittelgebirgszug in südwestlicher Richtung unter den Beckenbil-

dungen bis zur Landesgrenze, nach dem Bachergebirge und den Ostalpenzügen mit Trias- und Kreideschichten verfolgt werden.

Unter den Beckenbildungen an der Innenseite des Mittelgebirgszuges, im südöstlichen Vorland des Balatonsees, liegen die Gesteine des kristallinen Grundgebirges (Phyllit, Granit), sowie hinzugefaltete Unterkarbon, kristalline Oberkarbon (Szabadbattyán), und der oberkarbonische Fusulinenkalk der neuesten Bohrungen (Karád, Buzsák). Wenn wir die Kalke in den Bohrungen Igal und Inke Nr 9 auch als karbonisch auffassen, so kann dieser kristallin-paläozoische Zug in westlicher Richtung bis zur Grenze als zusammenhängend betrachtet werden.

Das zumeist nordalpin entwickelte Mesozoikum des Transdanubischen Mittelgebirges ist also tektonisch ein nach dem Süden bewegter Zug mit wesentlich einfacherer, gebrochen-schuppiger, im Nordosten sogar mit gebrochener Tektonik, mit schwachen Spuren von südalpinem basischem Vulkanismus. Die Erklärung dieses einfacheren Baues liegt unserer Meinung nach in der schon erwähnten starren kristallinen Masse südlich vom Balatonsee. Man kann aber das Bakonygebirge keineswegs für einen südalpin-kretazischen gefalteten Zug halten, wie das in einer früheren Arbeit von WINKLER [32] steht. Nach CORNELIUS [3] enden die Südalpen im Nordwesten im «schwach gefalteten» Transdanubischen Mittelgebirge.

Südlich vom Ungarischen Mittelgebirge liegt der bruchgefaltet-schuppige mesozoische Mecseker Oberbau, umschlossen von kristallinen Zügen, mit bedeutender, südgerichteter Durchbewegung und unterkretazischem basischem Vulkanismus. Nach dem Osten ist ihre Fortsetzung unter dem Alföld als wahrscheinlich anzunehmen, mit der vollkommen identisch entwickelten Juraausbildung samt Trachydolerit in der Bohrung von Kiskőrös. An ihrem Nordsaum sind in der Szekszárder Bohrung Muschelkalkreste und Spuren von Werfener Material vorgefunden worden. Das Material des Muschelkalkes lässt sich auch im helvetischen Konglomerat von Mecseker Fazies, durchquert in der Bohrung bei Kurd, erkennen. Das Juramaterial in der Kiskőröser Bohrung wies merkwürdigerweise ein unbestimmtes Fallen von 10–20° auf, da doch an der Nordflanke des Mecseker Jurazuges intensive Dislokationen und Schuppenstauungen mit steilgestellten Schichten vorherrschen. Wir haben aber gar keinen Grund um die Allochthonie der Mecsekkzüge vermuten zu dürfen. Ihre intensive Durchbewegung nach dem Süden offenbart sich in der Form von Auffaltung und Brüchen in den austrischen, von Senkungen und Brüchen in der steirischen Orogenphase; in der attischen Phase haben sich dann überaus intensive, aufgestaute Schuppungen mit dem Überschub von Grundgebirgsteilen auf die pannonischen und helvetischen Schichten entlang longitudinaler Dislokationszonen an der nördlichen und südlichen Gebirgsflanke abgespielt.

Gemäss seiner geographischen Lage kann das Mecsekggebirge zu den östlichen Verzweigungen der Südalpenzüge gezählt werden. Es besteht aber die

Möglichkeit einer unmittelbaren Korrelation mit den Letzteren nicht, da sie durch das kristalline Grundgebirge, das im Westen auch im Beckenboden festgestellt wurde, getrennt sind.

Die mesozoische Schichtenfolge des Mecsekgebirges weist auch eine verschiedene Entwicklung auf, mit Grestener Kohlenformation im Unterlias, und fleckenmergelartigen höheren Juragliedern von nordalpinen Beziehungen. Die mit dem Vulkanismus verbundene Unterkreide kann auch als eine abge sonderte Lokalfazies betrachtet werden. Gegen Osten finden wir Ähnlichkeiten zur Bihorgruppe in der Entwicklung der Trias- und Juraschichten, sowie auch in der Tektonik, aber ohne Möglichkeit einer vollkommenen Korrelation.

Die Zugehörigkeit des südlichsten Transdanubischen Inselgebirges, des Villányer Zuges ist noch schwerer festzustellen. Er weist eine vom Mecsekgebirge verschiedene Entwicklung auf; von dem letzteren ist er auch durch einen zwischenliegenden Granit- und Kristallinzug getrennt. Kraft seiner lückenhaftigen Sedimentreihe und aufgestauten Schuppenstruktur ist er die komplizierteste tektonische Abteilung der ungarischen Gebirgszüge. Gemäss seiner geographischen Lage konnte er mit den Südalpen verknüpft werden, aber er zeigt mit der schuppigen Strukturgestaltung seiner südlich geneigten, stehenden Faltenflanken eine nordgerichtete Bewegung, die wahrscheinlich zur Erbschaft der austrischen oder subherzynischen Orogenphase gehört, vielleicht mit jüngerer (attischer) Schuppenbildung. Die Schuppung könnte, ähnlich wie im Mecsekgebirge, auf den sinkenden Unterschub des dazwischenliegenden Granitgebirges zurückgeführt werden. Von den Dinariden unterscheidet sich der Villányer Zug sowohl in Sedimentfazies, als auch in der Zeit der Bewegungen. Das Inselgebirge des Villányer Zuges verliert sich nach dem Osten unter den Beckenbildungen. Der Anisuskalk taucht bei Bába und im Donaubett bei Mohács auf; er kann vermutlich einen Schuppen am Granitrand, ähnlich den wiederholten Schuppen in der südlichen Mecseker Dislokationszone bei Pécs, am Saum des Flachlandes bilden. In dieser Zone gibt es keine Bohrungen zwischen Donau und Theiss. Der Daonellenkalk und Dolomit in der Tótkomlóser Bohrung östlich von der Theiss weist schon auf die Triasentwicklung des Bihorgebirges hin, und kann mit den mesozoischen Schichten des Villányer Gebirges in keinen unmittelbaren Zusammenhang gebracht werden. Wir haben einstweilen in diesem Gebiet die Fortsetzung des kristallinen Grundgebirges unter dem Alföld bis zur Grenze vorausgesetzt. Südlicher, in der jugoslawischen Bohrung bei Becse an der Theiss ist eine oberkretazische flyschartige (Cenoman-) Serie unter den Tortonschichten vorgefunden worden.

Es folgt aus alledem, dass unsere Zwischengebirge im Pannonischen Becken zwar alpine Relationen aufweisen, aber wegen der Verstümmelung der Alpen im Osten keine unmittelbaren alpinen Zusammenhänge feststellen lassen. Ihre einfachere Tektonik steht mit dem der Alpen in schroffem Gegensatz, im allge-

meinen steht sie aber dem verhältnismässig einfacheren Bau der Südalpen näher. Metamorphismus ist abwesend und der Magmatismus ist unverhältnismässig schwächer. Nach dem Westen ziehen sich die Zwischengebirge des Pannonischen Beckens bis unter das Alföld hinein. Ihre weitere Fortsetzung im Beckenteil östlich der Theiss besitzt nach den bisherigen Bohrungsangaben eine andersartige Entwicklung, und weist nähere Beziehungen zum Bihorgebirge im weiteren Sinne, d. h. zum «Apuseni-Gebirgssystem» (Bihorgebirge, Codru Moma, Padurea Craiului und Gilau) auf. Demnach lässt sich, ungefähr bei der Theisslinie eine disjunktive tektonische Grenzlinie oder wenigstens gewisse fazielle Unterschiede zwischen Westteilen und östlichen Fortsetzungen der pannonischen Gebirgszugszonen vermuten. Die faziellen und tektonischen Verhältnisse dieser Gebirge sind durch ältere geologische Untersuchungen von ungarischer Seite geklärt worden; ihre Position im Karpatensystem ist in der grosszügigen Arbeit von P. ROZLOZNIK [21] zusammengefasst worden. Er hat im Apuseni-Gebirgssystem zwei mesozoische Teilgeosynklinale unterschieden: eine im Bihor (Codru Moma, Padurea Craiului) und eine andere im Gebiete des Siebenbürgischen Erzgebirges. Die Leitlinien der tektonischen Einheiten im Bihorgebiet stimmen mit denen der Nordostkarpaten, diejenige des Erzgebirges (Süd-Bihor, Muntii Drocea) mit denen der Südkarpaten überein. Die Struktureinheiten im Bihor sind schuppig aufeinandergeschobene abgescherte Decken auf einen Untergrund von kristallinen Schiefern, mit vollständiger mesozoischen Sedimentserie und zweierlei Fazies: die von Bihor ist küstennah, jene vom Codru Moma küstenfern, pelagisch. Nach ROZLOZNIK sollte, die symmetrische Entwicklung der Sedimente in der Geosynklinale vorausgesetzt, über die Codru Moma-Beckeninnernfazies hinaus, weiter nach dem Westen, in der versunkenen Fortsetzung unter dem Alföld, wieder die küstennahe Bihor-Fazies erscheinen. Diese Ansicht kann, nach den schon genannten Ergebnissen der seitherigen Bohrungen (Tótkomlós, Kiskőrös), in der Fortsetzung bis zum Mecsekgebirge als wahrscheinlich richtig betrachtet werden. ROZLOZNIK hat auch darauf hingewiesen, dass von den beiden, im wesentlichen heteropischen Faziesregionen das Codru Moma-Gebiet nach der spätjurassischen Emersion und der damit verbundenen frühkretazischen Bauxitbildung im Bihor, die sich unserer Meinung auch im Bakony und im Nagyharsányer Gebiet bemerkbar machte, im trockenen Zustand verhartete, während im Bihorgebiet eine mächtige Kreideserie einschliesslich bis zur Oberkreide entstanden ist. Die abweichende Sedimentbildung und Tektonik der südlicher liegenden Züge, wie Muntii Drocea, Siebenbürgisches Erzgebirge und Turda-Trascăuer Züge können in bezug auf die ungarischen Verhältnisse einstweilen ausser acht gelassen werden.

Eine ähnliche tektonische Grenzlinie kann im Norden, über die nordöstlichen Terminalschollen des ungarischen Mittelgebirges hinaus, nach dem tektonisch und faziell verschieden gebauten Zug des Bükkgebirges hin festgestellt werden. Diese tektonische Abgrenzung kann wahrscheinlich auf die savische

Hauptfaltungsphase der Karpaten bezogen werden. Diese nördliche tektonische Grenzzone zieht sich in der Fortsetzung der Grenzlinie des nordwestungarischen kristallinen Grundgebirges, in der Kisalföldtiefe, unter dem Börzsönygebirge, durch die Umgebung von Balassagyarmat und Salgótarján, in der Richtung zwischen Bükkgebirge und Upponyer Gebirge nach dem slowakischen Vepor dahin. Die unbestimmte Grenze des mesozoischen Zuges gegen die Triasfazies des Bükk liegt im Vorgebiet des Mátragebirges, ungefähr bei Gyöngyös und Tura. Der graue Kalkstein mit Kalzitadern im 1633 Meter der Turaer Bohrung erinnert an die Kalke des Bükk, während der dolomitisierte Dachsteinkalk in der Bohrung bei Gödöllő zweifellos aus dem Budaer Gebirge bekannt ist.

Den gefaltet-schuppigen Bükkgebirgszug und den tektonisch verschiedenen schuppigen, aufgestauten Zug von Rudabánya—Uppony betrachten wir als Übergangsglieder zu den Karpatiden mit überaus intensiver germanotyper Tektonik. Die Einzelheiten ihres tektonischen Baus sind bislang noch nicht genügend geklärt worden, es sind allenfalls als südgerichtete Bewegungen der savischen Phase mit Überschiebungen auf den Oligozänkomplex festgestellt worden (Darnó-Linie, Uppony—Rudabánya). Der verkarstete Triaskalk zwischen Aggtelek und Szin gehört zu dem tafeligen Schollenzug der Gemeriden. Diese bilden die innerste Zone der karpatidischen Orogenzüge, mit einer den Südalpen ähnlichen einfacheren Struktur. Sie stellen keine Decke dar, sondern weisen südgerichtete, meistens interstratal-horizontale disharmonische Bewegungen auf. Die letzteren sind im Liegenden des starren, tafeligen Untertrias-Kalkkomplexes in der Form von überaus starker Faltung, Auskneten und Verschleifen (Rudabánya—Perkupa) zu beobachten, während sie sich im Kalkkomplex durch Brüche ausgewirkt haben. Die Ähnlichkeit mit den Südalpen wird auch durch den basischen Vulkanismus (Serpentin, Dioritgabbro) unterstrichen. Die Zeit der Bewegungen fällt auf die austrische Hauptfaltungsphase der Karpaten mit synorogener oder eventuell postorogener vulkanischer Tätigkeit. Die zur südgerichteten Schuppung führenden Bewegungen haben sich in der savischen Phase abgespielt.

Die karpatischen Zusammenhänge des Bükkgebirges und der Rudabánya—Upponyer Zugsglieder lassen sich auch faziell, aber besonders tektonisch eindeutiger nachweisen, als die alpinen Zusammenhänge der Zwischengebirge im Pannonischen Becken oder die fazielle Zugehörigkeit des östlichen Beckenbodens. Es wurde gesehen, dass es im Nordosten des Landes, vom Bükkgebirge bis zu den nördlichen Grenzregionen keine tektonischen Unterschiede solcher Art gab. Die nördlichen Gebirgszüge schmiegen sich hier enger an das karpatidische Orogen: dementsprechend sind hier schuppige Überschiebungen von bestmöglich entfaltetem germanotypen Charakter, mit variszischer (pfälzischer) Auffaltung, sowie mit hinzugefalteten austrisch-mesozoischen Faltenschuppen und savischer Gefügeentwicklung vorhanden. Durch die nordöstliche slovakische Grenze ziehen die Oberkarbonschichten des Zempléner Inselgebirgen-

Variszids zu uns herüber, um in einzelnen Schollen von unter dem Andesitkomplex auf den Tag zu treten.

Im Süden kennen wir die Einzelheiten der tektonischen Entwicklung des Beckenbodens nicht, aber die geologische Gestaltung seiner vermuteten siebenbürgischen Fortsetzung, das «Apuseni-Gebirgssystem» besteht, wie schon erwähnt, laut ungarischen Geologen, aus alpinen Decken mit ostalpinen Fazies. Über ihre Position im Alpidensystem sind verschiedene Meinungen geoffenbart worden. In dieser Beziehung ist es lohnend, aus dem Inhalt des in 1916 geschriebenen Privatbriefes von L. LÓCZY sen., dem ersten Forscher dieses Gebietes, an I. VITÁLIS das Folgende zu zitieren: «Die Massive (Kerngebirge) der Ost-(Steirischen) Alpen und des Felvidék spielen ganz verschiedene geologische Rollen. Die Letzteren halte ich entschieden für autochthone, boden feste, stark zerbrochene und schuppig ineinandergedrängte, horstartige, variszische Inseln, gestört durch NW—SE, NNW—SSE und NNE—SSW streichende Klüfte und Grabensenken. Die Bewegungen, Brüche, Emersionen haben auch in den variszischen Horsten bis zum Oligozän gedauert. Der Codrumassiv ist ein Spiegelbild, ein symmetrischer Doppelgänger der nordwestlichen inneren Grundgebirgen; in seinen NW—SE ablaufenden Höhen kommen die gleichen Gesteine subatlantischer Fazies vor, wie im Nordosten. Permquarzit, Kössener und Grestener Schichten, Lias und Jura haben sich zu zwischengelagerten Bakonyer Triasgesteinen gesellt und sind schuppig ineinander geschoben worden. Die karpatischen und ostalpinen Fazies sind hier mit den Bakonyer und südalpinen Entwicklungen parallel assoziiert. Von weiter gewanderten Decken gibt es keine Spur. . .»

Die zitierte wissenschaftshistorische Anschauung von LÓCZY wird in grossen Zügen durch die detaillierten tektonischen und orogenetischen Erklärungen von ROZLOZNIK unterstützt. Die Tektonik der aus der Bihor-Geosynklinale entstandenen Gebirge besitzt laut ROZLOZNIK keinen alpinen oder saxonischen Charakter. Sie zeigen eine typisch austrische Orogentechnik mit abgescherten Decken.

Mit der deckentheoretischen Position der Bihor-Gebirgsgruppe haben sich auch mehrere Forscher befasst. Von STAUB sind sie als eine oberostalpine Decke angesehen worden. Die paraautochthonen Deckengebilde der Bihorgruppe sind von KOBER als das östliche Terminalglied der Internide gedeutet worden. MRAZEČ hat die Kristallschiefergruppe als zur «median mass» gehörend angesehen [17]. Die annehmbarste der verschiedenen gebirgskinetischen Erklärungen scheint die Zusammenfassung von ROZLOZNIK zu sein. «Der alpid-karpatidische Orogen ist,» seiner Meinung nach, «in einem uneinheitlich gebauten Gebiet entstanden, wo sich binnen tektonisch weniger verfestigten, mobilen Zonen auch im tektonischen Sinne starrere Massen befunden haben. Infolge der uneinheitlichen infrapermischen Strukturgestaltung auf dem Gebiete des alpid-karpatidischen Orogengebietes ist auch die Entwicklung der Alpengeo-

synklinale in verschiedenen Arten und Weisen vor sich gegangen. . . » « . . . die Geosynklinale ist seichter geworden, und im siebenbürgischen Raum auf einzelne Zweige, Teilgeosynklinale zerfallen.»

Endlich erwähnen wir noch, dass das Apuseni-System nach der neuesten Synthese von STILLE eine «Bihorer Geosynklinalen-Entwicklung» von überwiegend alpinem Charakter, und mit initialem Vulkanismus als Glied der karpatidischen Orthotektonik darstellt. Dieser aus der Maros-Geosynklinale in N-S Querrichtung verzweigender westlicher Gebirgstail ist eine Dependenz der «Banatischen Karpaten», die nach dem Norden ins karpatidische Hinterland hineinzieht. Das Apuseni-System ist nach STILLE — anhand der Feststellung von ROZLOZNIK — eine ausnahmsweise bis zum alpinen Charakter weiterentwickelte (regenerierte) tektonische Einheit der variszischen Basis zwischen Gilau und Poiana Ruska.

Diese westsiebenbürgische tektonische Evolution kann auf Grund der genannten Flyschfunde im Beckenboden des Alföld östlich der Theiss nach dem Westen vermutlich bis zur Theissgegend fortschreiten. Sie ist der Teil eines einheitlichen karpatenvorländischen Variszids, das nach dem Nordosten über die Hernádlinie hinaus unter dem Tokajer Andesitzug bis an die östliche Grenze zieht, und, das Slowakische Inselgebirge inbegriffen, sich auch unter den Gemmeriden fortsetzt. Dieser Zusammenhang hat aber nicht zu meinen, dass das Gebiet der siebenbürgischen Geosynklinale als Wurzelgebiet karpatidischer Decken aufzufassen sei, wie das von UHLIG [28] angenommen wurde. Diese Vermutung wurde schon von ROZLOZNIK für unmöglich erklärt. In diesem Sinne muss die «Szamos-Linie» von STILLE eine gute Distanz nach dem Süden, bis auf die Linie Muntii Rez — Miskolc verschoben werden; die westlichen Zwischengebirgsszüge werden von den östlichen Ausbildungen durch die nord-südliche Grenze der Internide in der Nähe der Theisslinie getrennt. Den unter dem Alföld versunkenen Teil der östlichen Zwischengebirgsszüge haben wir für Dependenzen des Orientalischen Festlandes angenommen, und ihre neoide Rolle durch die Anwesenheit der bisher festgestellten siebenbürgischen Oberkreideschichten, die im mittleren Miozän beginnende und bis ins Pleistozän fortgesetzte Senkung und die mächtige Vulkanitserie bewiesen.

Die verschiedenen Neoidstrukturen der ungarischen Zwischengebirgsszüge berühren sich mit den oberflächlichen Teilen des Kratogenunterbaus überall in normaler Weise, entlang junger, erneuerter longitudinaler tektonischer Hauptlinien, meistens durch horizontale Aufstauung, öfters durch schuppige Überschiebungen kleinerer Ausmassen. Die wiederholten Kratogenbewegungen haben schliesslich die ursprünglichen Dimensionen der mesozoischen Sammelbecken in der Querrichtung auch an den mit durch Schollenaufbruch gekennzeichneten Stellen erheblich verringert. Wesentliche dilatative Bewegungen sind nur an den Gebirgsflanken und Beckensäumen vorzufinden (Nordöstliche Mittelgebirgsschollen).

Es ist schon in der Einleitung erwähnt worden, dass aus der Reihe von KOBERS tektonischen Orogenelementen die Internide eine von alpin-orogenetisch gebauten Deckengebirgssägen umgebene kratogene Innenmasse im Hintergrund der Deckenzüge bedeutet. Ungarn ist also das Rückland der Alpiden-Karpatiden und Dinariden. Wir wollen uns nicht in die in vieler Hinsicht bis heute noch streitigen Fragen des Deckenbaues von Alpiden-Karpatiden und Dinariden vertiefen; wir müssen aber im Lichte der neuesten kritischen Untersuchungen auf die auffallende Tatsache hinweisen, dass die Faltungen und nordbewegten komplizierten Decken der Ostalpen und Westkarpaten von aussen nach innen, d. h. vom Norden nach dem Süden, in der Richtung der kratogenen Internide verhältnismässig immer einfachere Strukturen aufweisen. Wir haben diese Regelmässigkeit schon im Falle der Südalpen und Gemeriden erwähnt, und dieselbe lässt sich auch in den Dinariden erkennen.

Ist der Bewegungsmechanismus erkannt, so lassen sich die evolutionären Verschiedenheiten der Orogene in der Zeit und in räumlicher Lage durch eingehende Studien klären. Die Internide ist nicht immer eine aus eindeutigen, identischen tektonischen Elementen bestehende Einheit. Der «Zentraliden»-Charakter des Sopron—Kőszeger Kristallinzuges mag angenommen werden, das Bükkgebirge kann aber mit seinen tektonischen Übergangseigenschaften keineswegs eine «Zentralide» darstellen.

Diesbezüglich haben wir gesehen, dass das Bükkgebirge, als ein Übergangsglied zwischen alpino- und germanotyper Tektonik, die am stärksten aufgestaute Zone des Internids, oder aber die innerste schuppig-deckige Zone der Karpaten darstellt. Es ist auffallend, dass diesseits der östlichen Ostalpen-Verzweigungen, sozusagen im Streichen der Orogengzüge fortgesetzt, die kratogenen Zwischengebirge Transdanubiens liegen, mit ihren den Ostalpendecken ähnlich entwickelten Fazies, und mit dem streifenartigen Abwechseln von kristallinpaläozoischen und mesozoischen Zügen. Ihr verhältnismässig einfacher Bau kann weder als Deckenstruktur, noch weniger als Wurzelgebiet von Decken aufgefasst werden. Sie können als Geosynklinalenäste von verschiedener Entwicklung betrachtet werden, die durch kristalline Geoantiklinale getrennt werden. Diese Geosynklinalenäste haben sich später zu stark aufgestauten und übereinandergeschuppten Schollenhaufen von paraautochthonem Charakter entwickelt. Die Faltung der einzelnen Züge wird nach dem Süden intensiver, während im Norden die Bruchelemente mit ausgesprochenem Bruchschollencharakter im NO überwiegen.

Es gibt auch fein abgestufte Unterschiede zwischen den einzelnen Gliedern des Transdanubischen Mittelgebirges, und noch grössere stratigraphische und fazielle Abweichungen zwischen dem Transdanubischen Mittelgebirge, Mecsekgebirge und Villányer Schuppenreihe. Ihre mesozoischen Schichten sind keineswegs heteropische Fazies einer und derselben Geosynklinale, vielmehr verschiedenen geartete Ablagerungen getrennter Teilgeosynklinalen. Folglich können

wir auf Grund ihrer gegenseitigen Lage auch nicht daran denken, sie als höhere oder tiefere Decken zu deuten.

In Anbetracht dieser unbestreitbaren Beobachtungstatsachen kann höchstens die Art und die Ausmassen der Faltungen, sowie der tektonische Charakter der Gebirge bestritten werden. Diesbezüglich haben wir aber die Faltung bzw. das Faltengebirge als Faltenzüge mit parallelen Achsen, entstanden durch einseitigen gerichteten Druck definiert. Wo es keine solchen tektonischen Züge gibt, dort kann auch bei der Anwesenheit von Faltengebilden verschiedener Achsenrichtung von keiner andauernden Faltung, geschweige denn von Faltengebirgen die Rede sein.

Wie schon erwähnt, sind die transdanubischen mesozoischen Grundgebirgszüge, nach dem Osten im Streichen fortgesetzt, im Beckenboden in der gleichen Fazies und Gepräge nachweisbar. Es sind sogar mit der Mecsek-Fazies vergleichbare mesozoische Bildungen jenseits der Grenze, im Bihorzug vorzufinden und auf Grund der Bohrungsdaten sind dieselben auch für den dazwischenliegenden Beckenboden als wahrscheinlich anzunehmen. Wir sehen im gut definierten Deckenbau des Bihorzuges das Ensemble von Mecseker und Bakonyer ostalpinen Fazies. Es wurde schon von ROZLOZSNIK betont, dass das Codru Moma- und Bihorgebirge tektonisch wesentlich komplizierter gebaut ist, als das Bakony- oder gar das Budaer Gebirge; es liegen also im Gebiet von den Ostalpen durch Ungarn bis zu dem Apuseni-Gebirgssystem kompliziertere Glieder im Osten und Westen, und einfacher gebaute Gebirge in der Mitte, auf ungarischem Gebiet; nordbewegte Deckenüberschiebungen herrschen in den Alpen vor, überwiegend südbewegte, gebrochene oder schuppiggefaltete Strukturen in der Mitte, und nördlich gerichtete einfache Decken von geringer Verschiebungsdistanz im Osten im Bihorgebirge. Die entgegengesetzte Druckkraft in der Mitte ist auf die eingekeilte variszische Masse (Moldanubikum) zurückzuführen. Durch den entgegengerichteten Massentransport der beiden seitlichen Züge ist das Drehmoment ergeben worden, das das SW—NO gerichtete Streichen des Transdanubischen Mittelgebirges im Gegensatz zum W—O ablaufenden Streichen des Mecsekgebirges zustandegebracht hat. Die grosse Verschiebung der Mecseker Jura- und Kreidezüge nebeneinander hat sich auch durch die nordgerichtete Gegenwirkung im Süden ergeben.

Nach dem Besprochenen können wir uns nun die Frage über die Berechtigung des Internidenbegriffes stellen. Es war in der geologischen Literatur Ungarns Gewohnheit geworden, das Ungarische Massiv im Sinne von LÓCZY und später von Gy. PRINZ als wahrscheinlich einheitliches «Tisiamassiv» dem Karpatenzuge tektonisch entgegenzustellen. Aber schon ROZLOZSNIK hat in seiner zitierten Arbeit darauf hingewiesen, dass die scharfe Entgegenstellung der Karpatenkette und des ungarischen Urmassivs zur Zeit schon veraltet sei. «Wir haben gesehen, dass in Ungarn seit dem Variszikum keine Rede von einem einheitlichen Massiv sein kann. Der variszische Unterbau hat sich, im Gegenteil,

in Teile von recht verschiedener Mobilität zergliedert.» Die Untersuchung dieser einzelnen Glieder bezüglich ihres respektiven Benehmens und ihrer Verhältnisse zueinander in Raum und Zeit betrachten wir als unsere nächste Aufgabe. Wir haben uns hier nur mit dem unmittelbar beobachtbaren Oberbau zu beschäftigen gewünscht. Es stand nicht in unserer Absicht, die Klärung der Zusammenhänge in zeitgemässer Weise auf den Unterbau, geschweige denn auf die Tiefstruktur bis ins Erdinnere zu erweitern. Wir haben uns auch nicht mit den unmittelbar nahestehenden Decken der Ostalpen und Karpaten befasst, und haben sie als gegebene Tatsachen angenommen, einstweilen ohne Zweifel an den bezüglichen Entstehungstheorien. In bewegungsmechanischer Hinsicht müssen wir den offenbar autochthonen kristallinen Massen eine viel grössere Wichtigkeit als vorher zuschreiben.

Die tektonische Selbständigkeit der «Internide», und besonders seine scharfe Unterscheidung und Abgrenzung vom «Zentralid»-Teil betrachten wir auf Grund der Besprochenen als überflüssig und unbegründet. Wir sehen hier nur infolge der verschiedenen Bewegungsweise auftretende Strukturverschiedenheiten in sonst identischen Zugsgliedern. Es gibt solche Erscheinungen auch binnen der alpinen Deckeneinheiten, in der Form von einfacheren, schuppigen Gefügen einzelner Teile. Die Einzelheiten der räumlichen Verteilung der einzelnen Züge, ihrer lokal bedingten Geschützttheit oder Ausgesetztheit den tektonischen Kräften gegenüber, verdienen aus dem Gesichtspunkte grosszügiger Verallgemeinerungen ein grösseres Interesse.

ZUSAMMENFASSUNG

Ungarn ist im Rahmen der Alpiden als Internidmasse im Sinne K o b e r s zu betrachten. Die interne Lage bedeutet eine kratogene Struktur, ohne nähere Hinweise auf die strukturelle Gliederung.

Die geologische Struktur Ungarns ist eine aus perm-mesozoischen Mittelgebirgszügen bestehende Neoidstruktur, die auf variszischer Grundlage kristalliner und metamorpher Gesteine fusst und von einer paläogen-neogenen Anpassungsstruktur sowie von jungen Beckensedimenten umgeben wird.

Die Strukturelemente Ungarns können von N nach S in folgende Gruppen gereiht werden:

1. Die gebrochene Karsttafel der südlichen Gemeriden im Norden an der slowakischen Grenze.
2. Der gefaltet-schollige Gebirgszug von Uppony—Rudabánya—Szendrő, der aus karbonischen, triassischen und oberkretazischen Gesteinen mit synorogenen basischen Intrusionen besteht.
3. Der gefaltet-schollige Zug des Bükkgebirges mit synorogenen basischen Vulkaniten. Dislokationszone.
4. Das tafelig-schollige perm-mesozoische Transdanubische Mittelgebirge. Kristalline Grundgebirgszone.
5. Der Mecsek-Gebirgszug mit germanotyper Bruchfallenstruktur. Kristalline Grundgebirgszone.
6. Die Schollenmonoklinale der Villány—Nagyharsányer Gebirgsinsel, im Rückland des kristallinen Grundgebirges.

Das ganze Land besitzt einen variszischen Kratogenunterbau, dessen Einheitlichkeit aber schon seit dem Jungpaläozoikum aufhörte. Die einzelnen Elemente desselben weisen ver-

schiedene Bewegungsbilder auf. Dementsprechend hat dieser Unterbau in den späteren neoiden Bewegungen auf die Wirkung von lateralen Druckkräften ausschliesslich mit Bruch und Aufschubung längs der Brüche reagiert.

Die strukturellen Bewegungen stimmen mehr oder weniger mit den Bewegungsphasen der alpinen Orogenese überein, sie gingen jedoch in anderen Ausmassen und auf andere Weise, mit überwiegend epirogenem Charakter und bruchartigen Dislokationen vor sich.

Die ungleichartige Bewegungsnatur des variszischen Kratogenunterbaues wird auch vom tertiären Vulkanismus bewiesen, der sich seit dem oberen Eozän in wiederholender Weise meldet, in dem Andesitvulkanismus der Tortonstufe seinen Paroxysmus erreicht und am Ende der pannonischen Stufe in der Form von Basaltausbrüchen ausklingt.

Die jungen Bewegungen und die bis in die Gegenwart dauernden Steigungen und Senkungen der Becken und Gebirge weisen auf die extreme Jugend der Morphologie sämtlicher ungarischen Gebirgszüge hin.

Der Tiefbau des Landes im Osten ist von demjenigen im Westen verschieden und die Teile werden durch die vermeintliche, in Richtung NNO—SSW, durch die Mitte der ungarischen Tiefebene laufende Dislokation voneinander getrennt.

SCHRIFTTUM

1. *Ampferer, O.* : Über das Bewegungsbild und Faltengebirge. Jahrb. d. Geol. R. A., 56, 1906
2. *Böckh, H.*, — *Lees, G. M.*, — *Richardson, F. D. S.* : Contribution to the Stratigraphy and Tectonics of the Iranian Ranges (in Gregory, J. W. : The Structure of Asia, London, 1929).
3. *Cornelius, H. P.* : Grundzüge d. Allg. Geologie, Wien, 1953
4. *Kober, L.* : Der Deckenbau der östlichen Nordalpen. Denkschr. d. k. k. Ak. d. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., 88, 1912
5. *Kober, L.* : Der Bau der Erde. Berlin, 1921
6. *Kober, L.* : Tektonische Geologie. Berlin, 1942
7. *Kober, L.* : Leitlinien d. Tektonik Jugoslawiens. Belgrad, 1952
8. *Kober, L.* : Das alpine Europa. Berlin, 1931
9. *Kraus, E.* : Die Baugeschichte d. Alpen. Berlin, 1951, I—II
10. *Kraus, E.* : Vergleichende Baugeschichte d. Gebirge. Berlin, 1951
11. *Lóczy, L. sen.* : Die Geomorphologie d. Umgebung d. Balaton-(Platten) Sees. Geogr. Zeitschrift, Bd. XX. Leipzig, 1914
12. *Lóczy, L. sen.* : Die Ergebnisse des wissenschaftlichen Studiums des Balaton. Band I, Budapest, 1913
13. *Lóczy, L. sen.* : Magyarország földtani szerkezete (Die geologische Struktur Ungarns) Budapest, 1918
14. *Lóczy, L. sen.* : Geologische Studien im westlichen Serbien. Berlin, 1924
15. *Lóczy, L. sen.* : Die Geologie in Westserbien und d. Pannonischen Mittelgebirge. C. R. Congr. Géol. Int. XVI, fasc. 2, Madrid, 1926
16. *Mojsisovics, E.* : Westbosnien und Türkisch-Croatien. Jahrb. d. k. k. Geol. R. A., 1880
17. *Mrazeč, L.* : L'état de nos connaissances actuelles sur la structure des Carpates Roumaines. Sbornik du Service géol. de la Rép. Tschecosl., X, Praha, 1933
18. *Pávai Vajna, F.* : Magyarország hegységeinek szerkezeti vázlata (Skizze d. Baues d. Gebirge Ungarns). Földtani Közlöny, 60, 1930
19. *Pávai Vajna, F.* : A magyar szénhidrogénkutatások eddigi tud. eredm. (Die bisherigen wissenschaftl. Ergebnisse d. ung. Kohlenwasserstoff-Forschungen) Bányászati és Kohászati Lapok, 74, 1926
20. *Richter, M.*—*Schöneberg, R.* : Über d. Bau d. Lechtaler Alpen. Zeitschr. d. d. Geol. Ges., 105, 1953
21. *Rozlozsnik, P.* : A Bihar-hegycsoport tektonikai helyzete a Kárpátok rendszerében (Die tektonische Stellung d. Bihorgebirgsgruppe [Mt. Apusen] im Karpatensystem). Magy. Tud. Akadémia Értesítője, LV, 1936
22. *Schmidt, E. R.* : A magyarországi magmaprovincia kérdése geomechanikai megvilágításban (Die Frage d. ung. Magmaprovinz in geomechanischer Beleuchtung). Bányászati Lapok, 8, 1953
23. *Stille, H.* : Das mitteleurop. varisz. Grundgebirge im Bilde d. gesamteuropäischen. Beihefte z. Geol. Jahrb., Heft 2, Hannover, 1951

24. *Stille, H.* : Der geotekt. Werdegang d. Karpaten. Beihefte z. Geol. Jahrb., Heft 8, Hannover, 1953
25. *Staub, R.* : Der Bewegungsmechanismus der Erde. Berlin, 1928
26. *Suess, E.* : Antlitz d. Erde. Wien, 1909
27. *Szádeczky-Kardoss, E.* : Erzverteilung und Kristallinität d. Magmagest. im innerkarp. Vulkanbogen. Mitt. d. Berg- u. Hütt. Abt. Sopron, 13, 1941
28. *Uhlig, V.* : Über die Tektonik d. Karpaten. Sitzungsber. d. mathem.-naturw. Kl. CXVI, Abt. I, Wien, 1907
29. *Vadász, E.* : Magyarország földtana (Geologie Ungarns). Budapest, 1953
30. *Veljkovity — Zajec* : Paleont. Description of Microfauna from a Deep-Bore Hole : Becse I. Trav. de l'Institut Géol. Beograd, XII, 1952
31. *Vendel, M.* : Összefüggések a Kárpát-hegyrendszer magmatikus származású..... ércesedései és magmái között (Zusammenhänge zwischen den.... Vererzungen magmat. Ursprungs u. d. Magmen d. Gebirgssysteme d. Karpaten). Bányászati és Kohászati Lapok, LXXX, 1947 — Studien aus d. jungen karpatischen Metallprovinz. Mitt. d. Berg- u. Hütt. Abt. Sopron, 1944—47
32. *Winkler, A.* : Über den Bau d. östlichen Südalpen. Mitt. d. Geol. Ges., Wien. XVI, 1923.

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ МАКРОСТРУКТУРА ВЕНГРИИ

Э. ВАДАС

Резюме

Территорию Венгрии следует рассматривать в рамках альпийской складчатости — по толкованию Кобера — как интерниды. Интернидное положение указывает на кратогенную структуру — без более детального структурного расчленения.

Геологическая структура Венгрии представляет собою неондную структуру, состоящую из образовавшихся на варистической основе массивов межгорий с кристаллизировавшимися и метаморфическими горными породами складкообразования пермо-мезозойского периода с прилегающими поясами горных покровов палеогена-неогена и молодыми седиментарными бассейнами.

Структурные геологические единицы Венгрии с севера на юг можно разбить на следующие группы :

1. На севере, на границе Словакии, карстовая сбросовая плита как часть южного пояса гемеридов.

2. На территории Упронь — Рудабанья — Сендрё из складкообразования периодов карбон-триас-верхний мел складчатый чешуйчатый горный хребет с интрузивными горными породами синорогенической основы.

3. Складчатый чешуйчатый горный хребет Бюкка с вулканическими породами синорогенической основы.

Дислокационный пояс.

4. Плитовой чешуйчатый горный хребет Венгерских Средних гор пермо-мезозойского периода.

Кристаллический пояс основных гор.

5. Складчато-сбросовой хребет германного характера гор Мечека.

Кристаллический пояс основных гор.

6. Моноклиальная чешуйчатая структура гор Виллань—Надьхаршань в тылу кристаллической основы.

Вся страна имеет варистид-кратогенную основу, но уже от новопалеозойской эры не является однородной, а, расчленившись на различные части, сигнализирует о движениях, имеющих различный характер. Соответственно различию характера движения последующие неидеальные движения реагировали на боковое давление исключительно лишь сбросами и вдоль последних — главным образом взбросами.

Структурные движения можно в большей или меньшей степени идентифицировать с орогенными фазами складкообразовательных движений Альп, однако они произошли другим образом и в других масштабах, большей частью эпигорогеническим характером, сдвигами вдоль сбросов.

Неравномерный характер движения варистидно-кратогенной базы наглядно виден также из вулканизма третичного периода. Этот вулканизм с периода верхнего

зоцена повторно завершается пароксизмом андезитового вулканизма в тортонском ярусе, а в конце паннонского яруса извержением базальта.

Молодой возраст движений и продолжающиеся до настоящего времени движения погружения и подъема отдельных частей горных массивов и бассейнов доказывают очень молодую морфологию всех горных хребтов Венгрии.

Глубинная структура восточной части страны отклоняется от структуры западных областей, и граница между этими двумя территориями определяется дислокацией ССВ—ЮЮЗ по всей вероятности в середине Альфёльда (Большой Венгерской низменности).

DIE SUBSTITUIERBARKEIT DER IONEN UND ATOMEN VON GEOCHEMISCHEM GESICHTSPUNKTE. I.

Von
M. VENDEL

UNIVERSITÄT FÜR TECHNISCHE WISSENSCHAFTEN, SOPRON

Vorgetragen in der Sitzung der Ungarischen Akademie der
Wissenschaften vom 17. Juni. 1954

Noch im Jahre 1948, im Laufe der Untersuchungen der Zusammenhänge zwischen einigen magmatischen Gesteinsprovinzen und den mit diesen in Verbindung stehenden Metallprovinzen verfolgten wir, unter Anwendung der bekannten GOLDSCHMIDTSchen Verteilungsgesetze der Elemente, die im Laufe der eruptiven Gesteinsbildung zu erwartenden Spurenelementen-Anreicherungsverhältnisse [1]. Die Vorstellung war, dass das qualitative Bild und der Anreicherungsverlauf der Metalle der magmatischen Erzlagerstätten durch die im Laufe der Kristallisation der magmatischen Gesteine sich offenbarenden «Seihwirkungsmöglichkeiten» geregelt bzw. wesentlich beeinträchtigt werden. Bei der Anreicherung der Elemente der Erzlagerstätten sind die Einbaumöglichkeiten der einzelnen Elemente in die im Laufe der magmatischen Kristallisation ausscheidenden Mineralien in den der Bildung der Erzlagerstätten vorangehenden Phasen zu berücksichtigen u. zw. nicht bloss der Einbau als wesentliche Gitterkomponente, sondern auch die Tarnung der Elemente. Scheidet in den der Erzbildung vorangehenden Phasen eine grosse Menge aus jenem Kristall aus, der — als ständige Komponente — ein gewisses Metall enthält, oder dessen Tarnung gestattet, vermindert dies die Anreicherungs-möglichkeiten des betreffenden Metalls in der Erzbildungsphase oder schliesst sie vollständig aus. Den angedeuteten Vorgang der Anreicherung nannten wir «*Seihung*». Kurz nach Einreichung des angedeuteten Werkes erschien ein die Fragen der Erzbildung und die Granitisation behandelndes, sehr wertvolles Werk von L. J. SULLIVAN [2]. In diesem ist schon von dem auch von uns verwendeten Seihungsprinzip die Rede. Dieses Prinzip wurde dann auch von E. SZÁDECZKY-KARDOSS in seinen geochemischen Universitätsvorlesungen behandelt, in denen er ausser den von uns bereits hervorgehobenen Schwierigkeiten in der Verwendung des Prinzips noch weitere erwähnt [3].

In unseren früheren Untersuchungen berücksichtigten wir bei der Seihung nur die Ionen- bzw. Atomradien und die Ladungsverhältnisse (Wertigkeiten) als jene Faktoren, die man nach unseren damaligen Kenntnissen in der Diadochie allgemein als solche hielt, die die wichtigste Rolle spielen. Nachdem unsere auch dort betonte Absicht damals nicht die eingehende Untersuchung,

sondern bloss die Schaffung eines übersichtlichen Bildes in grossen Zügen war, untersuchten wir die Metellanreicherungsverhältnisse und die Möglichkeiten der einzelnen Provinzen, lediglich auf Grund der auf statistischem Wege (in einer in der erwähnten Arbeit ausführlich angegebenen statistischen Weise) berechneten Magmen-Mittelwerte der einzelnen Gesteins-Metallprovinzen; wir haben von der Berücksichtigung der strengen modalen Zusammensetzung, sowie des genauen Verlaufes der Differentiation abgesehen. Wie schon damals angedeutet, wurde die Ausführung detaillierter Untersuchungen geplant.

Im Laufe unserer neueren Untersuchungen trachteten wir uns mit diesen Fragen eingehender zu beschäftigen und auch gewisse Einzelheiten zu erfassen.

Unserer Ansicht nach sollte es unsere erste Aufgabe sein, nach Möglichkeit, die Intensitätsverhältnisse der Seihung zu klären. Wie erfolgt die Seihung der einzelnen Metalle, womöglich in quantitativer Form formulierbar, im gegenseitigen Verhältnis zueinander? Vom Grundgedanken unserer diesbezüglichen Vorstellung und der Kenntnis aller bei der Seihung in Betracht kommenden Faktoren war übrigens schon in einer unserer neueren Studien kurz die Rede [4].

Nach V. M. GOLDSCHMIDT [5] wird der siderophile oder litophile Charakter der Elemente in erster Reihe von der Elektronenhülle des Atoms bestimmt. Nach seiner Auffassung gelangen die geochemische Anziehung, das Ionisationspotential und das Ionengefüge bei der Verteilung zwischen den ionischen (lithophilen), metallischen (siderophilen) und halbmetallischen (chalkophilen) Phasen zur Geltung. Bei der Kristallisation aus der Schmelze, der wässerigen Lösung und dem Dampf ist neben der entscheidenden Rolle der Ionen- (allenfalls Atomen) -radien auch die Ionenladung sehr wichtig. Nach GOLDSCHMIDT sind im Falle von Ionengittern die folgenden Faktoren wichtig: Sind bei identischer Ladung die Ionenradien und die Ionentypen zweier Elemente identisch oder weichen von einander nur wenig ab, dann verhalten sie sich auch beim Einbau in gleicher Weise. Besteht zwischen den Ionenradien ein geringer Unterschied, dann bleibt das grössere (also schwächer bindbare) Ion in der Lösung zurück.

GOLDSCHMIDT misst in der Diadochie im Falle von Ionengittern dem Ionenradius, der Ionenladung und — beim Vergleich von Elementen identischer Ladung und mit annähernd gleichem Ionenradius — auch dem Ionenpotential eine wichtige Rolle bei. Im allgemeinen betonen die Forscher [6], dass die Diadochie sich immer auf eine gegebene Struktur bezieht. Zwei Elemente können in einem Mineral diadoch sein, im anderen nicht. Sie meinen ferner, dass die diadoche Substitution höchstens bis einer etwa 15%igen Abweichung des Ionenradius möglich sei. Diese Regel ist jedoch nicht immer gültig, sie gibt vielmehr lediglich einen gewissen Begriff über die Grösse der erlaubten Toleranzen.

In der Ionensubstitution wird die Diadochie ausser der Raumbeanspruchung bekanntlich auch von der Temperatur beeinflusst. Hohe Temperaturen begünstigen in der Regel die diadoche Substitution. Als Beispiel pflegt man die Isomorphie des Kalifeldspats und des Natronfeldspats, bzw. die Diadochie des Kaliums und des Natriums anzuführen.

Es ist gleichfalls bekannt, dass ausser den Eigenschaften der Atomen und Ionen auch die Koordination auf die Diadochie einwirken kann. Ein bekanntes Beispiel ist die Diadochie des Al^{3+} und des Fe^{3+} in der häufigen Substitution der Sechserkoordination und deren Mangel im Falle der Achterkoordination. Auch die Koordinationsverhältnisse spielen also in der diadochen Substitution eine Rolle.

Eine weitere Bedingung der tadellosen Substitution ist die elektrostatische Neutralität der Struktur. GOLDSCHMIDT wies ferner darauf hin, dass obwohl in der Diadochie die identische Ladung der einander substituierenden Ionen nicht unbedingt erforderlich sei, die Ionenladung die Substitution trotzdem beeinflusst. Wenn die Ladung der einander substituierenden Ionen voneinander verschieden ist, kann die gestörte elektrostatische Neutralität im allgemeinen durch gleichzeitige Substitution anderer Ionen erreicht werden, zuweilen jedoch auch so, dass im Gitter eine Stelle leer bleibt (z. B. die Substitution von 3 Mg^{2+} durch die Gruppe 2 Al^{3+} in den Glimmern).

Desgleichen muss bei der diadochen Substitution die PAULINGSche Regel elektrostatischer Wertigkeit befriedigt werden (obwohl man geringere Abweichungen von dieser für möglich hält) [26]. Gerade aus diesem Grunde ist z. B. — wie F. E. WICKMAN berichtet — die Substitution MgSi — ScAl im Olivin [7] nicht möglich.

Gestützt auf die PAULINGSchen Elektronegativitäten betont W. S. Fyfe [8] die grosse Bedeutung der Bindungstypen in der Isomorphie und stellt fest, dass zwei Atome sich in Ionenverbindungen einander nur dann zu substituieren vermögen, wenn sie gleich gross sind, in kovalenteren Verbindungen hingegen nur dann, wenn auch die Zahl der Bindungen und deren Richtungen gleich sind.

GOLDSCHMIDT betonte die Bedeutung des Ionisationspotentials [5] in der geochemischen Affinität. RANKAMA und SAHAMA [6] schreiben — hinsichtlich der Wirkung des Ionisationspotentials von Elementen gleicher Ladung und annähernd gleicher Ionenradien auf die Diadochie — dass einige Elemente, die in den Mineralstrukturen die gleiche Lage einnehmen können und somit in enger geochemischer Beziehung zu einander stehen, ähnliches Ionisationspotential besitzen. Zur vollkommenen Diadochie ist, ihrer Meinung nach, auch die grosse Ähnlichkeit des Ionisationspotentials notwendig. Gewisse Unstimmigkeiten zeigten sich aber, so z. B. ist der Ionisationspotentialunterschied bei dem einwertigen Rb und Tl gross. Beide Metalle gehen aber oft zusammen und das Häufigkeitsverhältnis in den verschiedenen Gesteinen und Mineralien ändert sich nur wenig. Ein anderer Fall ist der des zweiwertigen Ni, Mg und

des Fe. Der Unterschied zwischen dem Ionisationspotential des Ni^{2+} und des Fe^{2+} ist kleiner als der beim Ni^{2+} und Mg^{2+} , trotzdem ist die geochemische Verwandtschaft zwischen Ni^{2+} und Mg^{2+} ausgeprägter als die zwischen Ni^{2+} und Fe^{2+} .

In der Diadochie gibt GOLDSCHMIDT bekanntlich drei strukturell verschiedene Typen. Für den ersten ist es bezeichnend, dass ein gewöhnliches Element durch ein Element ähnlicher Ladung ersetzt wird (Tarnung). Im zweiten Falle besitzt das vertretende Spurenelement eine grössere Wertigkeit als das ersetzte Hauptelement (Abfangen). Für den dritten Typus ist es schliesslich charakteristisch, dass das vertretende Spurenelement kleinerer Wertigkeit ist als das ersetzte Hauptelement (Admission).

Im Zusammenhang mit seiner wertvollen Tätigkeit über die geochemische Klassifikation der Elemente stellt E. SZÁDECZKY-KARDOSS u. a. fest, dass der geochemische Charakter der Elemente durch die aus dem Elektronenbau hervorgehende Ionisierungstendenz, auf Grund der Fähigkeit Elektronen abzugeben, gut gedeutet werden kann. Bei der Charakterisierung der einzelnen geochemischen Elementengruppen (siderophile, chalkophile usw.) berücksichtigt er das erste Ionisationspotential [3, 13].

Auch die Bedeutung der Polarisationsverhältnisse betrachtet er bei der geochemischen Elementengruppierung, und zwar bei der Deutung der Neigung der Metalle mit Schwefel oder Sauerstoff Verbindungen zu bilden.

Derselbe Autor führt den Begriff der Atom- bzw. Ionenwichte ein [3, 16, 17] und verwendet sie erfolgreich in der Erklärung der Absonderung der extrem Alkalimagmen die auch uns im Zusammenhang mit unseren magmatischen Untersuchungen sehr interessiert. Nach seiner Auffassung erfolgte in der Bildung der Magmaprovinzen vor der «petrographischen» Kristallisationsdifferentiation auf Grund der Ionenwichte, eine «geochemische». Während die Kristallisationsdifferentiation im flüssigen oder zähflüssigen Zustande vor sich geht, ist die Differentiation nach Ionenwichten auch in vollständig festem Zustande möglich. Den Ionenwichten schreibt er ausser anderen Anwendungen, in Verbindung mit der Rolle des Redoxpotentials auch in der Linie der Anreicherung in Lagerstätten einiger technisch wertvollen Metalle (Sn, W, Mo) eine wichtige Rolle zu. Bei der geochemischen Auslegung des Redoxpotentials weist er auf die Beziehung zwischen Ionenradius bzw. Ionisationsgrad und Redoxpotential hin und führt zur Bezeichnung des «Redoxpotentials» im weiteren Sinne, bei dem es auf die gesamte Anionenqualität und -quantität ankommt, die Bezeichnung «Anionisationsgrad» ein.

E. SZÁDECZKY-KARDOSS stellt in seinen Universitätsvorlesungen [3], in denen er sich mit dem Seihungsprinzip befasst, fest, dass dieses selten auffallend zur Geltung gelangt, da auch eine mit diesem entgegengesetzte Wirkung auftritt; im allgemeinen häuft sich ein Element in den nachmagmatischen Bildungen zu selbständigen Erzlagerstätten nur dann an, wenn es als Spuren-

element schon in dem flüssigmagmatischen Gestein reichlicher vorkommt. Somit ist das Nachbargestein kein Antagonist, kein ausseihendes Organ, sondern im Gegenteil, ein allmählicher Vorläufer der Vererzung. Zinn z. B. reichert sich mit steigender Azidität des Gesteins allmählich an und kann sich schliesslich in den Greisen der sauersten Orthoklasgranite zu reichen, selbständigen Zinnsteinlagerstätten anreichern. Diese Erscheinung nennt E. SZÁDECZKY-KARDOSS progressive Vererzung.

Von einer Seihung kann in erster Linie nur bei solchen oxyphilen Elementen die Rede sein, die nicht in der üblichen Weise zugleich auch lithophil, sondern chalko- (allenfalls sidero?) -phil sind, also bei Zn, Cd, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Mo, Co (Ni?), d. h. bei den chalko-oxyphilen Elementen. Nur diese bilden nämlich in günstigem Falle nach der Seihung Erzlagerstätten.

Die bisherigen Schwierigkeiten der Anwendung des Seihungsprinzips ergeben sich hauptsächlich daraus, dass vor der Erkenntnis der Wertigkeitsregeln die Wertigkeitsänderungen nicht gehörig berücksichtigt werden konnten. Selbstverständlich kann irgendein Ion nicht durch ein magmatisches Hauptelement mit ähnlichem Radius ausgeseiht werden, wenn es bei der magmatischen Hauptkristallisation noch in Form eines Ions anderer Wertigkeit bzw. anderen Radius vorhanden war.

Nach seiner Auffassung gelangt das Seihungsprinzip auch praktisch zur Geltung:

1. Im Falle vollständiger «Kohärenz» zweier Elemente d. h. ähnlicher Ionenradien, identischer Wertigkeiten, zugleich ähnlicher Ionisationsspannungen, also bei den Elementenpaaren $K - Rb$, $Si - Ge$, $Al - Ga$, $Zr - Hf$.

2. Wenn das fragliche Element in der Zusammensetzung der Erdkruste durchschnittlich nur in ganz geringen Mengen — etwa unter 0,001% (10g/t) — vorhanden ist, z. B. Gold. Dieses kann bei geringeren Konzentrationen, z. B. in der sog. alten Goldformation durch kalifeldspatführende Gesteine ausgeseiht werden. Das in grosser Menge vorhandene Element ist nämlich schwerer ausseihbar, weil trotz allfälliger Seihung ein Teil davon für eine spätere selbständige Erzlagerbildung übrig bleibt. Aus diesem Grunde kann, trotz der Seihungsmöglichkeit, Cu und Zn-Erz in der jungen, innenkarpatischen Magmaprovinz erscheinen.

Von der Verbindung von Erzlagerstätten mit einer bestimmten Magmaprovinz kann lediglich nur im Falle von in ganz geringen Mengen vorkommenden Elementen die Rede sein. Die Zuteilung der Lagerstätten häufiger Elemente an einen gewissen Magmatypus wird mehr und mehr verschwommen und verliert an Bedeutung. Das Zinn scheint einigermaßen eine Ausnahme zu sein, dessen Durchschnittsmenge wohl über der Grenze liegt und sich trotzdem an eine bestimmte Provinz knüpft.

Die Fragen der magmatischen Verteilung der Erze können endlich — ausser dem entgegengesetzten Prinzip der Seihung und der progressiven Vererzung — aus den Regeln der Elektronenstruktur (also der geochemischen Gruppierung der Elemente), ferner der Zunahme des Redoxpotentials und der Elementenabsonderung nach Ionenwichten abgeleitet werden.

Mit der Erörterung der in meiner im Jahre 1948 verfassten Arbeit, sowie der von E. SZÁDECZKY-KARDOSS erwähnten Seihungsschwierigkeiten, beabsichtige ich mich in der nächsten Teilpublikation meiner Untersuchungen zu befassen. Einstweilen sei lediglich erwähnt, dass bei der Beurteilung dieser Fragen u. a. auch die Notwendigkeit der Berücksichtigung der zweifachen Substitutionen, die durch die Wertigkeitsunterschiede der an der Substitution beteiligten Ionen bedingt ist, besteht.

Über weitere, wichtige Resultate bezüglich des in der Diadochie eine Rolle spielenden Ionisationspotentials berichtet L. H. AHRENS [10]. Er weist darauf hin, dass die Straffheit der Anreicherung der Elemente in den Oxyden und Silikaten oder in den Sulfiden oder zwischen den beiden Phasen nur eine graduelle ist, und nicht lediglich auf Grund der Ladung und des Ionenradius geschätzt werden kann. Er hält die Theorie der kovalenten Bindung nicht für zufriedenstellend, gibt aber bezüglich der Elektronegativität zu, dass diese die Schwierigkeiten lindert. In der Ausbildung der Bindung fasst er auch die Rolle der schon von GOLDSCHMIDT verwendeten Ionenpolarisation oder Ionen-deformation ins Auge. Er untersucht ferner die Ausbildung der Bindung. In der Bindungsentstehung kann man nach seiner Auffassung drei Hauptzustände unterscheiden. Der erste ist die Bildung des Kations und Anions. Hier spielt die Elektronenaffinität und das Ionisationspotential eine Rolle. Im zweiten Stadium gelangt die Anionenaffinität zu Worte. Die Anionenaffinität ist nach seiner Auffassung das Anionenanziehungsvermögen des freien Kations. Bei einwertigen Ionen zeigt das erste, bei zweiwertigen das zweite, bei dreiwertigen das dritte Ionisationspotential usw. die Anionenaffinität an. Dies besagt, dass die Anionenaffinität dem letzten, dem Wertigkeits-Ionisationspotential gleich ist. Die kleine Anionenaffinität oder das Ionisationspotential begünstigt die Ionenbindung, die grosse Anionenaffinität hingegen, wegen der grösseren Deformation des Anions, die kovalente Bindung. (Selbstverständlich wird auch das Elektronensystem des Kations deformiert, doch in der Regel weniger, als das des Anions.) Bei kovalenten Bindungen spielt auch die räumliche Lage der Bindungsrichtungen eine Rolle, dies ergibt jedoch die Anionenaffinität selbstverständlich nicht.

NEUMANN [9] wies darauf hin, dass die messbare Neigung der Elemente zur Bildung eines gewissen Bindungstypes als eine wertvolle theoretische Basis für die GOLDSCHMIDTSche geochemische Einteilung der Elemente dienen kann. Auf der geochemischen Linie sind nach AHRENS [10] bei Untersuchung der Sulfid- und Oxydsilikatphasen die beiden Hauptanionpartner: das O^{2-} und

das S^{2-} zu berücksichtigen. Die Bindung zwischen einem gegebenen Metall und Schwefel ist viel kovalenter, als diese zwischen diesem Metall und Sauerstoff. Die hochgradige Kovalenz der Sulfidmineralien verursacht grösstenteils die Unmischbarkeit der Oxyd-Silikatphase und der Sulphidphase. Er gibt die unteren Grenzen der für die Mineralien der Sulphidphase so kennzeichnenden kovalenten Bildung erforderlichen Ionisationspotentialwerte der Kationen verschiedener Wertigkeit an. Bezüglich der sich zeigenden Regelwidrigkeiten verweist er auch auf die Wirkung der nichtsphärischen Verteilung der Ladung.

Ein extrem hoher Ionisationspotentialwert in jeder einzelnen Wertigkeitsgruppe bedeutet, dass das äussere Wertigkeitselektron sehr stark gebunden ist, weshalb ein solches Element in eine chemische Verbindung einzugehen widerstrebt und somit in gediegenem Zustande verbleibt (siderophile Tendenz).

AHRENS untersuchte auch die geochemische Assoziation, die Kohärenz der Elemente [10]. Er stellte den Anionaffinitätsindex φ auf. Dies ist der Quotient der Ionisationspotentiale Ia und Ib zweier Kationen a und b .

$$\varphi = \frac{Ia}{Ib}$$

Seiner Meinung nach ist nämlich das Verhältnis der Ionisationspotentiale lehrreicher, als die absoluten Werte. Das Ion grösserer Affinität gelangt immer in den Zähler. Je mehr das Verhältnis von 1 abweicht, umso kleiner ist die geochemische Kohärenz. Auch hier ergibt sich jedoch eine Störung; eine solche ist der Fall des $Rb^{1+} - Tl^{1+}$ -Paares.

In geochemischer Beziehung ist — nach AHRENS — die Kohärenz zwischen zwei Elementen dann stark, wenn die Differenz zwischen ΔI und Δr nur etwa 10% beträgt. Dies ist jedoch nicht streng gültig, weil auch andere Eigenschaften wie z. B. die Polarisierbarkeit des Kations eine Rolle spielen.

Er untersuchte das Verhalten der Ionen gleicher Wertigkeit und ähnlicher Grösse auch im Laufe der fraktionierten Kristallisation. Im Zusammenhange damit erklärt er, dass wenn zwei gleich oder ähnlich grosse Ionen derselben Wertigkeit in einem wachsenden Kristall nach einer gegebenen Strukturstelle streben, das grössere Ion mit grösserer elektrischer Intensität (Feldstärke) den Vorrang genießt. Ob es dort verbleibt oder von dort durch ein anderes Ion verdrängt wird, ist eine andere Frage. AHRENS weist darauf hin, dass die Bindungsstärke, abgesehen von einigen extremen Fällen, hauptsächlich von der Natur der Bindung und nur in geringerem Masse von deren Länge abhängig ist; diese Meinung steht im Gegensatz zuder GOLDSCHMIDTSchen Regel, nach welcher von Ionen gleicher Ladung und Grösse das kleinere eine günstigere Lage aufweist, weil die bezügliche Bindungslänge kürzer und deshalb die Bindung stärker ist. Während die Anionenaffinität und das Polarisationsvermögen als eine von der Fläche abhängige Eigenschaft betrachtet werden kann, ist die

elektrische Intensität von nicht-arealer Dimension und als deren Massstab kann die in Volt (Elektronenvolt) und in Ångström ausdrückbare Raumfunktion

$$F = I/r$$

verwendet werden. Die WICKMANNsche Migrationsenergie steht mit dem F - und I -Wert eines Kations gleicherweise in Beziehung. Ob das eintretende Ion in der Struktur verbleibt, oder ausgestossen wird, hängt nach AHRENS hauptsächlich vom Partner, in den Silikaten also von der gegen das O^{2-} sich zeigenden Verbindungstärke und der gegen dasselbe sich offenbarenden stereochemischen Bindungsneigung — unter diesen speziellen Bedingungen — ab.

Extreme I -Werte aufweisende Ionen können das O^{2-} in solchem Masse deformieren, dass die Bindung schwach, oder ganz instabil wird.

Sind die Bindungen um das Kation mit den üblichen Regeln des Kationen-Anionen-Verhältnisses nicht konform, dann ist die Neigung zum Ausstossen gross. Ferner ist die Polarisierbarkeit des Anionenpartners, sowie die allgemeine Umgebung des Kations zu berücksichtigen. Er gibt auch Beispiele für das Ausstossen.

Hinsichtlich des Ions Zn^{2+} gibt er an, dass der Grund dafür, dass das Kation im Biotit reichlicher, im Olivin spärlicher erscheint z. T. darin liegen mag, dass es in der Biotitstruktur in oktaedrischer Koordination wohl möglich, in der des Olivins jedoch nicht möglich ist.

Beim Einbau von Hauptbestandteilen ist auch der Schmelzpunkt zu berücksichtigen. Der Schmelzpunkt, bzw. der Schmelzpunktunterschied hängt z. B. im Falle von Mg^{2+} und Fe^{2+} von der Stärke der $Mg-O$ - und der $Fe-O$ -Bindungen und diese wieder hauptsächlich vom Ionisationspotential ab. Im allgemeinen ist ein grösseres Ionisationspotential von einem kleineren Schmelzpunkt begleitet, weil die Metall-Sauerstoffbindung geschwächt wird.

Je leichter der Partner deformierbar ist, eine umso kleinere I -Änderung ist im Stande eine Strukturänderung herbeizuführen. Er untersuchte die Wirkung des I -Wertes auf die Struktur, sowie die Möglichkeit der Verwendung der Ionenradien bei sulfidischen Mineralien.

J. W. GRUNER errechnet aus den PAULINGschen Elektronegativitätswerten eine Durchschnittselektronegativität für verschiedene Silikatminerale [11]. Im Zusammenhange mit diesen Untersuchungen weist er ferner darauf hin, dass, nachdem die Elektronegativität zwischen den verschiedenen Bindungsarten desselben Atoms oder Ions nicht zu unterscheiden vermag, es erforderlich ist für die Art der Bindungsweise und für die Zahl der Bindungen zwischen den SiO_4 -Tetraedern usw. in den verschiedenen Silikaten einen Proportionalitätsfaktor zu berücksichtigen, den M. J. BUEGER, als erster [12], Bindungsfaktor (bridging factor) nannte. Das durch diesen Faktor und die Elektronegativität gebildete Produkt ist nach GRUNER der *Energieindex* des Minerals.

Durch Verallgemeinerung der KAPUSTINSKYschen Kristallgitterenergie-Gleichung ermöglichte A. E. FERSMAN die verhältnismässig leichte Errechnung des Näherungswertes der Gitterenergie [18, 19]. Zwei Verbindungen können nur dann zusammen kristallisieren, wenn ihre Gitterenergien nicht, oder nur wenig voneinander abweichen. Auf Grund dieser Berechnung glaubt man beurteilen zu können, ob ein Spurenelement in einem gegebenen Mineral erscheinen kann oder nicht.

Die von FERSMAN ausgearbeitete näherungsweise Bestimmung der Gitterenergie wird durch seine Energiekoeffizienten ermöglicht. Der Energiekoeffizient EK ist — nach seiner Auffassung — jener Teil der Energie, durch den die Ionen aus der Unendlichkeit in die heteropolare Verbindung eingebracht werden.

Es gelang KAPUSTINSKY im Falle binärer Verbindungen aus der bekannten BORNschen Gitterenergie-Gleichung den MADELUNGschen Koeffizienten zu eliminieren, wodurch er für die Kristallenergie U die nachstehende Gleichung erhielt.

$$U = 512.1 \frac{W_1 W_2}{r_k + r_a}, \text{ bzw. } U = 256.1 \frac{\sum n W_1 W_2}{r_k + r_a},$$

wo n die Zahl der in der Molekel enthaltenen Ionen, W_1 und W_2 die Wertigkeiten der Ionen, r_k den Kationenradius, r_a den Anionenradius bedeutet. Durch Einführung des Energiekoeffizienten erstellt FERSMAN für binäre Verbindungen die nachstehende Kristallgitterenergieformel:

$$U = 256.1 (a \cdot EK_k + b \cdot EK_a),$$

wo EK_k der energetische Koeffizient des Kations, EK_a der des Anions, a die in der Molekel enthaltene Zahl der Kationen, b die Zahl der Anionen ist. Aus einem Vergleich der KAPUSTINSKYschen und der FERSMANSchen Gleichung ist bekanntlich ersichtlich, dass

$$a \cdot EK_k + b \cdot EK_a = \frac{\sum n W_1 W_2}{r_k + r_a} \text{ ist.}$$

FERSMAN berechnet die Kristallgitterenergien der verwickelteren Verbindungen in additiver Weise einfach aus den Energiekoeffizienten der in der Molekel der Verbindung enthaltenen Ionen, wobei er selbstverständlich auch die Ionenzahl a , b , c , usw. berücksichtigt.

$$U = 256.1 (a \cdot EK_1 + b \cdot EK_2 + c \cdot EK_3 + \dots)$$

FERSMAN bestimmte die EK -Werte auch mit Hilfe anderer Methoden, doch in erster Reihe aus den empirischen Kristallgitterenergien.

Nach der Formel von KAPUSTINSKY ist bei einem gegenseitigen Austausch von Fe^{2+} und Zn^{2+} in derselben Struktur die Kristallgitterenergie der beiden

Strukturen gleich, weil in beiden Verbindungen nicht nur die Ionenzahl n , sondern auch die Wertigkeit der beiden Kationen (2) sowie auch deren Radien (0,83 Å) gleich gross sind. Auf Grund dieser Gleichheit könnte man auch daran denken, dass das Vertauschen des Kations Fe^{2+} und Zn^{2+} auch in anderen Strukturen keine Kristallgitterenergieveränderung verursacht. In der Diadochie gelten jedoch diese beiden Ionen bekanntlich nicht als ganz gleichwertig, wovon darauf geschlossen werden kann, dass bei Beurteilung der diadochen Substitution die Identität der Kristallgitterenergie an sich nicht genügt. Offenbar spielen dabei auch andere Faktoren, wie z. B. das Ionisationspotential, die Elektro-negativität, die Polarisationsverhältnisse eine Rolle.

Wie bereits erwähnt, versuchte FERSMAN die EK -Werte der einzelnen Ionen auch mit Hilfe anderer Methoden zu bestimmen, so z. B. die EK -Werte der Kationen, gestützt auf die nachstehenden Erwägungen, aus den vollen Ionisationspotentialen. Das Abreissen eines Elektrons oder mehrerer Elektronen vom neutralen Atom und deren Förderung in die Unendlichkeit erfordert Ionisationsenergie. Die Bildung des Kristallgitters aus den Ionen kann offenbar auf denselben Vorgang zurückgeführt werden, doch mit entgegengesetztem Vorzeichen. Das positiv geladene Kation zieht die überflüssigen Elektronen des Partneranions quasi an, woraus sich ein gewisser, dem EK -Wert gleicher Energiegewinn ergibt. FERSMAN berechnete, unter Berücksichtigung des vollen Ionisationspotentials, auch auf Grund der nachstehenden Formel Kationen-Energiekoeffizienten :

$$EK = \frac{I_k}{256.1},$$

wo I_k die volle Ionisationsenergie des Kations bedeutet.

Auf Grund dieser Berechnung werden die EK -Werte der in unseren vorangehenden Beispielen vorkommenden Fe^{2+} und Zn^{2+} nicht mehr gleich sein, weil die vollen Ionisationspotentiale voneinander verschieden sind. Deshalb kann auch die auf Grund der so erhaltenen EK -Werte berechnete Gitterenergie nicht mehr gleich sein.

Die EK -Werte können hinsichtlich zweier Ionen gleicher Wertigkeit übereinstimmen, in der Diadochie hingegen kann ihnen eine verschiedene Rolle zufallen. Als Beispiel kann das Mg^{2+} , Cu^{2+} und das Hg^{2+} dienen. Der EK -Wert aller drei Ionen ist nach der bekannten Geochemie von SAUKOV [28] 2,10. Dies bedeutet jedoch, dass die Kristallgitterenergien in isomorpher Substitution gleich sind. Wenn man aber die Sache vom Gesichtspunkte der Diadochie betrachtet, dann verhalten sich die Ionen bekanntlich nicht mehr gleich. Ähnlich ist der Fall bei Sc^{3+} und Ti^{3+} . Der EK -Wert beider Kationen ist 4,65. Ebenfalls gleich ist auch der EK -Wert von Mn^{2+} und Cd^{2+} : 2,00 [28]. Trotzdem ist die Diadochie sowohl von $\text{Sc}^{3+} - \text{Ti}^{3+}$ als auch die des Ionenpaares $\text{Mn}^{2+} - \text{Cd}^{2+}$ nicht übermässig gut.

Die FERSMANschen Energiekoeffizienten erweisen sich für die gut ange-

näherte und zugleich sehr einfache, bequeme Berechnung der Kristallgitterenergie als sehr nützlich und leisten in zahlreichen Fällen auch vom Gesichtspunkte der Beurteilung der diadochen Substituierbarkeit sehr gute Dienste.*

Die von FERSMAN eingeführte «Paragen»-Funktion, die den Platz einer gegebenen Verbindung in der paragenetischen Reihenfolge bestimmt, ist sehr interessant, doch in Wirklichkeit ungelöst, wegen der in der Funktion vorkommenden, mehreren und heute noch in mancher Beziehung unbekannten, notwendigen Berichtigungen. Nach der vollständigen Ausarbeitung der mathematischen Seite der Frage wird sie offenbar sehr wichtig werden. Das Paragen P würde sich nach FERSMAN aus der folgenden Funktion ergeben:

$$P = k \cdot EK \cdot f(x, y, z, u),$$

wo EK den Energiekoeffizienten, k einen Proportionalitätskoeffizienten, x Korrektur für Dissoziation (und Solvation), y Korrektur für Gittertyp (koordinatives Molekulargitter), z Korrektur für Konzentration und u Korrektur für Polarisierung bedeutet.

In Zusammenhang mit dem Zink, analysierte K. H. WEDEPOHL [21] — teils auf seine eigenen Erfahrungen, teils auf die von H. NEUMANN [9] gestützt — einen interessanten Fall, der den von der Polarisierung auf die Koordination ausgeübten Einfluss zeigt.

Die Bindung des Zinks mit Sauerstoff oder Schwefel ist kovalenter, als mit OH. Im letzteren Falle verstärkt sich also der ionische Teil der Bindung. Die Folge davon ist im ersten Falle die Neigung des Zinks zur tetraedrischen, im letzteren Falle zur oktaedrischen Koordination. Infolge dieser Eigenschaft ist das Zink hauptsächlich im Amphibol und Biotit in grösserer Menge getarnt.

Auch D. M. SHAW betont in Verbindung mit dem Prinzip der Elemententarnung und der Verteilung der Spurenelemente in den magmatischen Mineralien [22], dass zur Ionensubstitution ausser der ähnlichen Ionengrösse, der identischen Wertigkeit auch die ähnliche chemische Natur erforderlich sei. Er wies ferner auf Grund von thermochemischen Erwägungen nach, dass das Anreicherungsprinzip, laut welchem von Ionen gleicher Wertigkeit den grösseren Radius aufweisende sich in der tieferen Temperaturfraktion anreichert, die Spurenelementenanreicherung in den magmatischen Gesteinen an sich nicht immer zu erklären vermag, d. h. dass man auf den Ionenradius gestützt, nicht immer voraussagen kann, ob ein Spurenelement sich in einem älteren oder jüngeren Mineral anreichert. Dies ist der Fall in den Systemen deren Konzentrations-Temperaturdiagramme ein Minimum haben. Er untersuchte auch den Fall des Abfangens (capturing) und der Admission und fand auch hier Schwierigkeiten. Er weist gleichfalls auf gewisse Schwierigkeiten hin die bei Verwendung der WICKMANSchen E-Werte [7] auftreten.

* Nur während der Korrektur hatte ich Gelegenheit jene interessante Arbeit von L. W. TAUSON zu lesen, in welcher er die heterovalente diadoche Substitution in mehreren Silikaten mittels der Gitterenergien errechnete [31].

Nach SHAW ermöglichen wohl unsere gegenwärtigen geochemischen Kenntnisse genügend die Tatsache zuverlässig zu beurteilen, in welches Mineral sich im Laufe der Magmakristallisation ein gegebenes Spurenelement (minor element) einbaut, man kann jedoch nicht die allmähliche Konzentration des Elementes lediglich auf Grund seiner Eigenschaften voraussagen. Nach seinen Ausführungen wird man diese Frage nur dann lösen können, wenn der solid-liquide Übergang schon viel besser bekannt sein wird. Auf diesem Gebiete ist das, was den Schmelzpunkt des Kristalls bestimmt, nach seiner Meinung absolut entscheidend.

Endlich glaubt er, dass jedes Spurenelement in Verbindung mit jenem Mineral berücksichtigt werden muss, in das es eingebaut wird. Nach unserer Meinung vertritt SHAW einen etwas zu strengen Standpunkt.

Nach RAMBERG [23] ist es allgemein bekannt (GOLDSCHMIDT 1937), dass die Wertigkeits-(Valenz-)kräfte die Zugehörigkeit der Elemente in die chalkophile, siderophile- oder lithophile Gruppe bestimmen. Nach seiner Auffassung regelt die Ionengrösse und die Ionenladung nur z. T. die Verteilung der Metalle in den Silikaten. Von diesem Gesichtspunkte ist in den Silikaten die Elektro-negativität des *M*-Metalls, sowie jene des sich nicht in Brückenstellung befindlichen Sauerstoffatoms der Bindung $M-O-Si$ sehr wichtig. Der letztere Wert ist mit der Anzahl der in der $Si-O-Si$ Brückenstellung befindlichen Sauerstoffe veränderlich und steigt schrittweise von den Orthosilikaten ausgehend, über die Metasilikate (genauer über die Pyroxene mit einfacher Kette, sodann über die doppelkettigen Amphibole) und Phyllosilikate bis zu den Tektosilikaten, in denen er sodann den möglichst grössten Wert erreicht. Die elektropositivsten Elemente (K, Na, Cs) trachten mit dem elektronegativsten Sauerstoff in eine Bindung einzugehen und aus diesem Grunde Phyllo- und Tektosilikate (Feldspat etc.) zu bilden. Die elektronegativsten Metalle (Fe, Mg) hingegen trachten mit dem die kleinste Elektronegativität aufweisenden Sauerstoff in eine Verbindung einzugehen und ergeben deshalb Ortho- und Metasilikate. Ganz besonders betont er die grosse Bedeutung der Elektronegativität bezüglich der chemischen Affinität und des Bindungstypus.

RAMBERG stellt ferner auch einen gewissen Unterschied zwischen den nicht in Brückenstellung befindlichen Sauerstoffen in den doppelkettigen Silikaten fest. Der eine gehört zum Tetraeder vom Pyroxentypus, der andere aber zum Tetraeder vom Talktypus. Erstere ist zur Bindung von elektropositiverem Ion günstiger.

Um zwei Metallstellen oktaedrischer Koordination sind entweder zwei Sauerstoffe vom Pyroxentypus + zwei Sauerstoffe vom Talktypus + zwei Hydroxile, oder aber vier Sauerstoffe vom Pyroxentypus + zwei Sauerstoffe vom Talktypus placiert. Die letztere Lage begünstigt den Einbau des elektropositiveren, die erstere den des weniger elektropositiven Metalls.

Die Erhöhung der Zahl der in Brückenstellung befindlichen $-O-$ Brücken begünstigt im $Si-O$ -Skelett die $Si \rightarrow Al$ Substitution in der tetraedrischen

Lage. In den Silikaten wächst die Elektronegativität des Sauerstoffes der Si-Tetraeder von den Orthosilikaten bis zu den Tektosilikaten, d. h. der Einbau des Al, der elektropositiver ist, als Si, in die Si-Stellen, wird in der Richtung von den Orthosilikaten gegen die Tektosilikate schreitend, stets günstiger. Die Al — O-Bindung ist ionischer, als die Si — O-Bindung; daraus folgt, dass die Bindung des sich nicht in Brückenstellung befindlichen O gegen das Metallion im ersten Falle kovalenter sein wird.

RAMBERG untersuchte auch die Verteilung des Fe und Mg in den Silikaten und den ionischen Oxyden und fand, dass die Elektronegativität des Sauerstoffes in ionischen Oxyden wie Spinell, Magnetit, Ilmenit usw. kleiner ist, als in den meisten Silikatanionen. Daraus folgt, dass das Fe die Oxyde, das Mg eher die Silikate bevorzugt.

Eine vorzügliche Zusammenfassung der grundlegenden Gesetze der Geochemie, der Zusammenhänge zwischen dem periodischen System und den geochemischen Eigenschaften der Elemente, der Wirkung der Atomen- und Ionenstruktur, der Rolle des Ionisationspotentials, der Bedeutung des Ionenradius, des FERSMANSCHEN Energiekoeffizienten, der Elektronenaffinität, der Rolle der Polarisationsverhältnisse, die alle mit der Struktur der Elektronenhülle in Beziehung gebracht werden können, gibt A. G. BETECHTIN [24].

In den obigen Ausführungen fassten wir die bisherigen, mit der diadochen Substitution zusammenhängenden, wichtigeren Kenntnisse zusammen. Bei einer auf Grund der heutigen Kenntnisse erfolgten Untersuchung der Seihung der Spurenelemente der magmatischen Gesteine durch die Hauptelemente bzw. die Hauptminerale kann die Frage auftauchen, ob es vielleicht nicht möglich wäre, diese in einer Näherungsform zu behandeln, die die bisherigen mehr oder weniger übertrifft.

In der magmatischen Kristallisation figurieren vorherrschend Ionengitter, untergeordnet Atomengitter, während ein echtes metallisches Gitter eine Seltenheit ist. In erster Reihe sind also die Ionengitter im Laufe unserer Seihungsuntersuchungen zu berücksichtigen, zumal diese die Gitter der meist verbreiteten Minerale der magmatischen Gesteine sind.

Wir wollen nun, auch auf die im einleitenden Teil angedeuteten Ausführungen gestützt, versuchen, jene Faktoren zusammenzustellen und zu verbinden, denen bei der Substituierbarkeit eine wesentlichere Rolle zukommen kann. Auf Grund unserer heutigen Kenntnisse sind es hauptsächlich die Ionen-dimension, die Koordination die Ionenladung (Wertigkeit), die Ionisationsenergie, die Elektronenaffinität, die Elektronegativität, die Ionenpolarisationsverhältnisse (Deformierbarkeit, Polarisationswirkung, ergänzende Polarisationswirkung), das Ionenpotential, die Gitterenergie mit den FERSMANSCHEN *EK*- bzw. auch mit den Paragenwerten und die Konzentration jene Faktoren, die bei der Behandlung der Substituierbarkeit besonders zu berücksichtigen sind. Diese Aufzählung erschöpft natürlich die Reihe jener Faktoren, denen bei der Sub-

stitution irgend eine Rolle zukommen kann, nicht vollständig. Diese letzteren sind jedoch einerseits entweder von geringerer Bedeutung, oder aber können andererseits — wenigstens heute — durch zahlenmässige Werte entweder überhaupt nicht, oder nur teilweise, bzw. nur unsicher gekennzeichnet werden. (Solche Faktoren sind der Einfluss des Gittertypes, der Temperatur und des Druckes, die durch die Untersuchungen von RAMBERG bekannt gewordene Abweichung der *O*-Elektronenaffinität in silikatischer und oxydischer Bindung, die Abhängigkeit der Elektronegativität des *O* von der *Si* — *O*-Struktur, der RAMBERGsche Ionenmigrationswert *E*.) Von den von SZÁDECZKY-KARDOSS eingeführten Ionenwichtenwerten nehmen wir einstweilen noch Abstand, da wir uns jetzt mit Ionenmigrationsfragen zu beschäftigen nicht beabsichtigen.

In der Frage der Beurteilung der mit dem Spurenelementenumtausch zusammenhängenden Spurenelementenanreicherung glauben wir, dass es sehr nützlich wäre Substitutionswahrscheinlichkeitsreihen zu erstellen. Dies wären Zahlenreihen, in denen die leichtere oder schwerere diadoche Substituierbarkeit eines gewissen Ions durch andere Ionen mittels Zahlenwerte angegeben wäre. Der Wert 1 würde die vollständige Substituierbarkeit, also die ideale Umtauschbarkeit bezeichnen, und je grösser dieser Zahlenwert als 1 wäre, umso unvollständiger, d. h. schlechter wäre die Substituierbarkeit. Die Ausarbeitung solcher Substitutionsreihen für die Hauptelemente des Magmas gäbe eine Handhabe zur Verfolgung der Anreicherungsverhältnisse der Spurenelemente und, Hand in Hand damit, der materiellen Bedingungen der magmatischen Lagerstättenbildung klarer und in grösserer Annäherung als heute. Nachdem jedoch in den Silikaten bekanntlich auch zweifache (selten sogar noch mehr) diadoche Substitutionen möglich sind, wäre es nach Möglichkeit erwünscht auch die Wahrscheinlichkeitsreihen solcher Substitutionen festzustellen.

Die Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit, die diadoche Neigung muss theoretisch natürlich so bestimmt werden, dass jede, die Substituierbarkeit regelnde Eigenschaft des Ions und darüber hinaus auch noch jede mit entsprechendem Gewicht in den die Substituierbarkeitsneigung kennzeichnenden Zahlenwert gelange. Wir glauben jedoch, dass wir an eine solche, der Wirklichkeit in jeder Beziehung entsprechende Exaktheit heute kaum denken können, einerseits weil wir derzeit noch nicht alle Faktoren, denen bei der Substituierbarkeit eine Rolle zukommen kann, mit der der erwünschten Exaktheit entsprechenden Sicherheit und Genauigkeit kennen, andererseits aber ist es fraglich, ob jeder dieser Faktoren schon bekannt ist. Gerade deshalb müssen wir uns mit der Wahrscheinlichkeit von begründeten, guten Näherungen begnügen. Wir glauben, dass wir solche Substituierbarkeits-Wahrscheinlichkeitsreihen jedoch auch auf unsere heutige Kenntnisse gestützt, in jedem Falle aufstellen und dieselben auch nützlich verwenden können.

Im Zusammenhang mit der Ausarbeitung solcher Substituierbarkeits-Wahrscheinlichkeitsreihen muss zunächst erwogen werden, welche es von den

vielen Faktoren sind, deren Berücksichtigung von grundlegender Bedeutung ist, ferner auf welche Weise diese Faktoren in die die Substituierbarkeitsneigung ausdrückende Formel eingebaut werden können. Der erste grundlegend wichtige Faktor ist offenbar der Ionenradius; dessen Angemessenheit ist die *conditio sine qua non* der Substituierbarkeit. Er ist zahlenmässig bekannt, wird also offenbar gut in Rechnung gezogen werden können. Die Grösse des Ionenradius bestimmt im allgemeinen auch die Koordinationsverhältnisse, weshalb mit dessen Hilfe auch die durch die Kristallstruktur bedingten Koordinationsverhältnisse befriedigt werden können. Eine Bedingung der guten Substituierbarkeit ist bekanntlich die volle oder sehr nahe Übereinstimmung der Ionengrösse. Vergebens gleichen zwei Ionen einander in ihren sonstigen Eigenschaften, wenn die Abweichung ihrer Ionenradien gross ist, dann ist eine günstige Substitution nicht möglich. Gleichviel ob das substituierende Ion grösser oder kleiner ist, jedenfalls ist die Möglichkeit der Substitution schlechter, unter Zugrundelegung der durch das zu substituierende Hapition bedingten Raumbeanspruchung. Das Abweichen von der auf Grund der Abnahme des Ionenradius von GOLDSCHMIDT angegebenen Kristallisationsfolge wurde durch die oben zitierten und u. a. mit dem Fall der Ionen Mg^{2+} und Fe^{2+} verbundenen Untersuchungen von RAMBERG unter Beweis gestellt. Nach seiner Meinung regeln die Ionengrösse und die Ionenladung die Verteilung der Metalle in den Silikaten nur zum Teil. Auch AHRENS hält diese GOLDSCHMIDTsche Ausscheidungsregel, die man auch Substitutionsregel nennen könnte, nur z. T. als richtungsbestimmend.

Es ist fraglich, mit welchem Wert der Ionenradius in die Rechnungen gelangen soll. Auf die koordinationsbedingte Proportion können wir wohl schon aus dem Verhältnis der Ionenradien folgern; wir nehmen jedoch an — und fanden so auch mit der Erfahrung bessere Übereinstimmung — dass es zweckmässiger wäre die dritte Potenz der Radienverhältnisse in die Rechnung einzuführen zumal eine räumliche Anordnung, räumliche Gebilde zu berücksichtigen sind. Es kann wohl angenommen werden dass je mehr das Kationenvolumen des substituierenden Spurenelementes von dem des Hauptelementes abweicht, — die Übereinstimmung anderer Eigenschaften vorausgesetzt (was übrigens natürlich sonst kaum möglich ist) — umso schwieriger wird die Substitution sein. Das Volumverhältnis der beiden Kationen, dessen Massstab das Verhältnis der dritten Potenz der Radien ist, muss also in der Beurteilung der Substitutionsintensität offenbar zu einer wichtigen Rolle gelangen. Bei gleich grossen Volumen ist ihr Verhältnis 1. In diesem Falle ist vom Gesichtspunkte der Raumbeanspruchungen eine vollständige Substitution möglich. Je mehr aber dieses Verhältnis von 1 abweicht, umso schlechter der Austausch, der vorausgesetzt werden kann. Vom Gesichtspunkte der Substitutionsintensität ist es letzten Endes gleichgültig, ob das Volumen des Haupt- oder des Spurenelementenkations in den Zähler des Verhältnisbruches gelangt. Das Wesen ist die Ziffer 1 und die Abweichung des gebildeten Verhältnisses von der Einheit,

was jedoch in beiden Fällen gleichbedeutend ist. Zwecks Vermeidung von Bruchwerten ferner in Befolgung des von AHRENS bei Berechnung des Anionen-affinitätsindex verwendeten Verfahrens setzen wir immer den grösseren r^3 -Wert in den Zähler.

Ein weiterer wichtiger und zahlenmässig gleichfalls wahrnehmbarer Faktor ist die *Ionisationsenergie*, der wir bei Bemessung des Substitutionsgrades gleichfalls eine Rolle einräumen müssen.

Die Ionisationsenergien der in den einzelnen vertikalen Kolonnen angeordneten, verwandten Elemente des periodischen Systems sinken bekanntlich im allgemeinen, was mit der gleichzeitigen Zunahme der Radien ihrer Ionen in eine gewisse Korrelation gebracht werden kann. Es gibt jedoch auch eine Ausnahme von dieser Regel. Dies ist z. B. beim Kupfer, beim Silber und beim Gold der Fall. Das erste Ionisationspotential des Kupfers ist 7,72 eV, das des Silbers 7,58 eV, das des Goldes 9,23 eV. Die Radien der einwertigen Kationen werden der Reihe nach : 0,96 Å, 1,13 Å und 1,37 Å sein. Das Gold befolgt demnach die Regel nicht; der Grund hiefür wurzelt in der bekannten Lanthaniden-Kontraktion.*

Abweichungen zeigen sich ferner in mehreren Fällen beim Vergleich von Ionen verschiedener Struktur. Die vollständige Ionisationsenergie des Be^{2+} ist 27,52 eV, die des Zn^{2+} 27,39 eV. Die beiden Energien sind fast vollständig gleich, während der Unterschied zwischen den Ionenradien sehr gross ist. Der Ionenradius des Be^{2+} ist 0,34 Å, der des Zn^{2+} 0,83 Å. Sehr nahe übereinstimmend ist auch die volle Ionisationsenergie des Pb^{4+} und Pt^{4+} : 96,47 eV, bzw. 97,44 eV wertmässig, während zwischen ihren Radien der Unterschied gleichfalls sehr gross ist : 0,84 Å bzw. 0,52 Å. Ein weiterer Fall ist der der Ionen des La^{3+} und des Bi^{3+} . Diese Ionenradien sind praktisch gleich : 1,22 Å bzw. 1,20 Å, hinsichtlich der vollen Ionisationsenergien jedoch ist die Abweichung gross : 36,1 eV, bzw. 52,4 eV.

In den Ionisationsenergien ist in gewissem Masse im allgemeinen in ihrer Wirkung auch die Ionengrösse mitenthalten. Dennoch teils mit Rücksicht auf die angedeuteten Unregelmässigkeiten, teils aber gestützt auf die aus der Erfahrung abgeklärten Tatsache, dass bei der Substituierbarkeit die entsprechende Ionengrösse — abgesehen von extremen Verschiedenheiten der Ionisationsenergien- oder Elektronegativitätswerte — als wesentlichster Faktor der Diadochie zu werten ist, glaubten wir, dass das Ionisationspotential mit der in der Ausbildung offenbar eine Rolle spielenden Ionengrösse allein die Bedeutung der Raumbeanspruchung nicht genügend auszudrücken vermag und man darum die gesonderte Berücksichtigung der Ionenvolumen nicht vermeiden darf.

* Nur während der Korrektur hatte ich Gelegenheit die Studie von L. H. AHRENS: The use of ionisation potentials. Part. I. Ionic radii of the elements (Geochim. et Cosmochimic. Acta 1952. 5. pp. 155—168) kennen zu lernen, welche über die regelmässigen Zusammenhänge zwischen dem Ionisationspotential und dem Ionenradius, sowie auch über einige Abweichungen derselben ausführlich berichtet.

Bei sonst gleichen Ioneneigenschaften ist in der Substitution vermutlich das Verhältnis der Ionisationsenergien des Haupt- und des Spurenelementes der entscheidende Faktor. Die Bedeutung dieser Verhältnisse hoben, auf GOLDSCHMIDT gestützt, RANKAMA und SAHAMA und noch mehr auch SZÁDECZKY-KARDOSS und AHRENS hervor; letzterer nimmt dieses Verhältnis in einer besonderen Studie zur Beurteilung der geochemischen Kohärenz der Elemente, der Innigkeit der Elementenassoziationen zur Hilfe. Er untersuchte Ionen von gleicher Wertigkeit und von Radien annähernd gleicher Grösse. In jedem Falle, wie wir dies bereits im Laufe der Schilderung seiner Forschungen sahen, berücksichtigte er das Ionisationspotential des letzten Wertigkeitselektrons (bei einwertigen Kationen das erste, bei zweiwertigen das zweite usw.) und kennzeichnete durch die Abweichung des Ionisationspotentialverhältnisses der beiden Kationen von 1 die kleinere oder grössere geochemische Kohärenz. Den grösseren Ionisations-Potentialwert setzte er in den Zähler und nannte das so gewonnene Verhältnis φ *Anionenaffinitätsindex*.

Die Ionisationsenergie werden wir in der Intensität der Substituierbarkeit offenbar in vollem Wert berücksichtigen müssen, da diese Energie in jenen FERSMANSchen Berechnungen der Gitterenergie, die sich, wie schon erwähnt, auf die Energiekoeffizienten stützen und zur Beurteilung der diadochen Substituierbarkeit in vielen Fällen gleichfalls gut verwendbar sind, auch in vollem Wert figuriert und in der gleichen Weise auch in die Berechnung der Bildungswärme gelangt, d. h. mit dem vollen Energiewert der zum Abreissen der dem Ionisationszustand des Kations entsprechenden Elektronen erforderlich ist. Man berücksichtigt also im Falle der Einwertigkeit das Ionisationspotential des 1. Elektrons, im Falle der Zweiwertigkeit die Summe des 1. und 2., im Falle der Dreiwertigkeit die Summe der Ionisationspotentiale des 1. 2. und 3. Elektrons und man kann mit einer gewissen Annäherung sagen, dass die Austauschbarkeit zweier Kationen, die Gleichheit aller übrigen Eigenschaften vorausgesetzt, vom Ionisationsenergiewert abhängt. (Dies wäre bei einwertigen Kationen genau so, bei mehrwertigen Kationen jedoch, streng genommen, nur dann, wenn die einzelnen Ionisationspotentiale der Reihe nach alle gleich wären. Vom praktischen Gesichtspunkte kann sich aber hieraus eine wesentlichere Störung kaum ergeben.)

Auf Grund der obigen Ausführungen werden wir also trachten, den vollen Wert der Ionisationsenergie in unsere Berechnungen einzubeziehen. Wir nehmen an, dass die Substituierbarkeit zweier Kationen gleicher Wertigkeit, vorausgesetzt, dass ausser der Ionisationsenergie alle ihre übrigen Eigenschaften übereinstimmen, lediglich von dem Verhältnis der beiden vollen Ionisationspotentiale zu einander abhängt. Je mehr dieses Verhältnis von 1 abweicht, umso schlechtere Substituierbarkeit ist zu erwarten. Das Verhältnis ist also im Falle von Kationen A und B gleicher Wertigkeit vom Wert $I = \Sigma I_A / \Sigma I_B$ gegeben, wo ΣI_A die Gesamtionisationsenergie des Kations A und ΣI_B die Gesamtionisationsenergie des Kations B bedeutet. In der diadochen Substitution bei Silikaten jedoch

substituieren einander nicht immer Ionen identischer, sondern häufig auch Ionen verschiedener Wertigkeit. Dieser Fall soll etwas später behandelt werden.

Ein weiterer und vom Gesichtspunkte des Bindungstypus bekanntlich sehr wichtiger zahlenmässiger Wert ist die MULLIKENSche Elektronegativität, die nach MULLIKEN den Mittelwert der Ionisationsenergie und der Elektronenaffinität eines Atoms ausdrückt. Nach L. PAULING [25] ergibt sich die Elektronegativität der Atomen der Elemente aus jener Differenz der Bindungsenergie $\Delta(A - B)$, die sie bei kovalenter Bindung zwischen den Atomen A und B gegenüber der Bindungsenergie $D(A - A)$ und $D(B - B)$ zeigt. Wie PAULING nachwies, kann man mit deren Hilfe den ionischen und den kovalenten Teil der Verbindung in der Molekel feststellen.

Auf Grund der Elektronegativitäten ist die Berechnung der Ionität der Verbindung, gestützt auf die Elektronegativität nur hinsichtlich der Molekel gültig, nicht aber der Kristallgitter, in denen die Berechnung viel verwickelter ist. Als lehrreiches Beispiel behandelt PAULING von diesem Gesichtspunkte z. B. den Fall LiJ [25]. Auf Grund der Elektronegativitäten des Li und des J ergibt sich die Bindung zu 43% als ionisch. Im LiJ-Kristall, in welchem das Lithium von 6 Jodatomen umgeben wird, kann nach seiner Auffassung sicher angenommen werden, dass nur 1 Bindung kovalent sein wird; von den Bindungen des Lithiumatoms gegen seine 6 Nachbarn nur eine, und zwar etwa zu 57% von kovalentem Gepräge sein wird, die übrigen nicht. Diese hybride Bindung resoniert zwischen den sechs Lagen, so dass auf jede Bindung etwa 10% Kovalenz entfällt.

Ein anderes Beispiel ist der Fall Ag Br, Ag Cl und Ag F. Der auf Grund der Elektronegativitäts-Unterschiede berechenbare ionische Bindungsanteil ist der Reihe nach: 23%, 30% und 70%. Demgegenüber ist im Kristallgitter infolge der Resonanz einer Bindung von kovalentem Charakter zwischen 6 Lagen, der kovalente Charakter viel schwächer, als die auf Grund der obigen Werte berechenbaren 77%, 70% und 30% u. zw. nach PAULING — mit Rücksicht darauf, dass Ag zwei kovalente Bindungen geben kann — der Reihe nach 26%, 24% und 10%. Die Tendenz ist jedoch in beiden Fällen sinkend, die beiden Wertreihen schreiten in symbatischem Sinne fort, die Änderung der Werte der beiden Reihen ist sogar linear proportional, weil die Werte der letzteren Zahlenreihe einfach mit Division durch 3 gewonnen werden können, auf Grund der Resonanz der beiden kovalenten Bindungen des Ag zwischen sechs Stellungen. Von der Elektronegativität können wir auf Grund der Angaben von PAULING annehmen, dass sie nicht nur in freien Molekeln, sondern auch in Kristallgittern zur Beurteilung der Änderung des Bindungscharakters verwendbar ist, insbesondere aber kann dies für den Fall der identischen Strukturen mit einem gemeinsamen Anion gelten (bzw. auch umgekehrt, d. h. im Falle eines gemeinsamen Kations und verschiedener Anionen), weil die einander substituierenden Ionen

gemäss ihrer Elektronegativität den Bindungscharakter regelmässig ändern können. Man kann also mit Recht voraussetzen, dass in der mit dem gleichen Anionenpartner erfolgten Kationensubstitution der Quotient der Elektronegativität der Kationen, vom Gesichtspunkte des Bindungscharakters, unbedingt wertvoll ist.

Stellt man die Zahlenwerte des auf die oben erwähnten Halogen-Silberverbindungen auf Grund ihrer Elektronegativitätsdifferenzen fallenden ionaren Bindungsteils in einem Koordinatensystem dar, dessen Abszissenachse die Elektronegativitätswerte der Anionen, die Koordinatenachse die ionaren Verbindungsprozente angibt, so sehen wir, dass die diesen Zahlenwerten entsprechenden Punkte praktisch in eine Gerade fallen. PAULING gibt auch den ionaren Bindungsteil der molekularen AgJ-Verbindung an u. zw. mit 11%. Auch dieser Wert fällt in die fragliche Gerade. All dies können die Richtungstangentenwerte der von dem AgF entsprechenden, 70%igen Punkt ausgehenden, durch die den übrigen Verbindungen entsprechenden Punkte gezogenen Geraden unter Beweis stellen. Die Richtungstangente der durch die Punkte AgF und AgJ laufenden Geraden beträgt nämlich 39,3, die der Geraden AgF — ABr 39,2, die der Geraden AgF — AgCl 40,0.

Sucht man nach demselben Verfahren im Gitter auch die Stellen der für den ionaren Teil der effektiven Bindung angegebenen Prozentwerte in unserem Koordinatensystem, finden wir auch diese selbstverständlich praktisch in einer Geraden, mit Ausnahme von AgJ. Dies können die Richtungstangenten der vom Projektionspunkt AgF über den Projektionspunkt des AgBr und AgCl gezogenen Geraden unter Beweis stellen. Die Richtungstangente der Geraden AgF — AgBr beträgt 14, die der Geraden AgF — AgCl hingegen 13,3. Das AgJ kann nicht berücksichtigt werden, weil seine Struktur von jener der drei ersten abweicht. (Die drei ersten weisen eine Steinsalz-Struktur, AgJ hingegen eine Wurtzitstruktur auf. In dieser resonieren zwei kovalente Bindungen des Ag zwischen vier Stellungen.) Die Wirkung der Elektronegativitäten kommt also in ähnlichem Sinne wie bei den freien Molekeln wahrgenommen und in geradem Verhältnis zur Geltung bei identischer Struktur und bei einem gemeinsamen Kation in den behandelten Gittern.

Obwohl identische Struktur betreffende zahlenmässige Angaben hinsichtlich der Substitution durch einen gemeinsamen Anionenpartner uns nicht zur Verfügung standen, ist es auf Grund der obigen Ausführungen sehr wahrscheinlich, dass die Rolle der Elektronegativitäten bezüglich der Regelung des Bindungscharakters in der freien Molekel und in dem Kristallgitter auch in diesem Falle ähnlich sein wird. Anstatt der Elektronegativität des Anions wird selbstverständlich die des Kations figurieren. Die Stellung der Kationen der Spurenelemente in den von unserem Gesichtspunkte in Betracht kommenden Mineralien, in den einzelnen gegebenen Silikaten (z. B. im Olivin), Oxyden (z. B. im Magnetit) oder Sulfiden (z. B. im Pyrit) erfolgt stets in iden-

tischer Gitterstruktur und an einen identischen Partnerteil, an Sauerstoff bzw. in den Sulfiden an Schwefel gebunden, folglich darf wohl angenommen werden, dass in ein und derselben Struktur das Verhältnis der Elektronegativitäten der einander substituierenden Kationen zur Bewertung der ionaren Wertänderung des Bindungscharakters immer anwendbar sein wird.

Man kann behaupten, dass bei sonst identischen übrigen Eigenschaften die Substituierbarkeit eines gegebenen Hauptkations durch ein anderes Kation in derselben Struktur mit identischem Anionenpartner dann ideal ist, wenn auch ihre Elektronegativität gleich ist, je grösser aber die Abweichung ihres Verhältnisses von 1, umso schlechter ist die geochemische Kohärenz, also die Substituierbarkeit. Ihr Verhältnis kann also von diesem Gesichtspunkte als wichtige Masszahl betrachtet werden. Bei einer idealen Substituierbarkeit beträgt der Wert dieser Masszahl 1. Da die Kationen in Silikaten im allgemeinen an Sauerstoff gebunden sind, ist die Kationen—Anionen—Elektronegativitätsdifferenz nicht erforderlich, vielmehr genügt es in diesem Falle nur die Elektronegativität der Kationen zu berücksichtigen. Wie erwähnt, ändert sich auf Grund der Untersuchungen von RAMBERG in den verschiedenen Silikatstrukturen die Elektronegativität des Sauerstoffes gegenüber den Kationen ein wenig, die Elektronegativität der an sie geknüpften Kationen erleidet jedoch keine Änderung. Wir untersuchten in der Substituierbarkeit einstweilen lediglich nur die Frage, in welchem Masse die Eigenschaften eines (oder mehrerer) *gegebenen* Hauptkations eines gewissen Minerals durch die Eigenschaften des Kations der substituierenden Spurenelementen angenähert werden, das wird die stärkere oder schwächere Substituierbarkeit lenken.

Es muss erwähnt werden, dass HAISSINSKY bei der Revision bzw. der teilweisen Ergänzung der PAULINGschen Elektronegativitätswerte zunächst die MULLIKENSche These der Veränderlichkeit der Elektronegativitäten mit den Wertigkeiten bekräftigte und zugleich darauf hinwies, dass der Wert der Elektronegativitäten manchmal auch gemäss der Natur des in der Molekel figurierenden, anderen Partners veränderlich ist. So z. B. weichen bei den Metallen die Elektronegativitäten, die aus den bei der Entstehung der gasförmigen Chloride und Bromide aus dem gasförmigen Standardzustand sich ergebenden Bildungswärmen errechnet werden, in vielen Fällen ziemlich wesentlich von jenen ab, die aus den Oxyden und Fluoriden berechnet wurden. Es handelt sich um eine sehr interessante und in der Zukunft mit besonderer Aufmerksamkeit zu verfolgende Erscheinung. Diese, sowie die von RAMBERG untersuchte Änderung der Elektronegativität des Sauerstoffes nach Silikatstrukturen, ferner die gleichfalls von ihm in den gewöhnlichen gesteinsbildenden, ionaren Oxydmineralien beobachtete Abweichung der Sauerstoff-Elektronenaffinität in den gewöhnlichen, ionaren Oxydmineralien von der in den meisten Silikatanionen wahrnehmbaren (die kleinere Abweichung im Oxyd), erfordert in der Zukunft die genauere Berücksichtigung der Elektronegativität als dies

heute möglich ist. Dies wird dann möglich werden, wenn alle zahlenmässigen Ermittlungen dieser Werte zur Verfügung stehen werden. HAISSINSKY gibt wohl einige Werte oxydischer Bindungen für Sauerstoff an, jedoch auch auf Silikate anwendbar, zahlenmässige Angaben fehlen noch meines Wissens.

Aus diesem Grunde können wir einstweilen diese Abweichungen noch nicht berücksichtigen und nehmen nach der Vorstellung von PAULING die Elektronegativitäten vorläufig etwa als Elementenkonstanten an.

Im Endergebnis ist die Verhältniszahl der Elektronegativitäten gleichfalls ein zahlenmässig zu berücksichtigender, wichtiger und die Diadochie beeinflussender Faktor.

Vergleicht man Ionen gleicher Wertigkeit miteinander, so sieht man bekanntlich, dass man schon aus der Grösse der Ionisationspotentiale in vielen Fällen auf die ionische oder kovalente Bindungsneigung folgern kann. Ein gutes Beispiel hierfür ist ein Vergleich der einwertigen Kationen der Alkalimetallgruppe und der Kupfergruppe: Li^{1+} 5,40, Na^{1+} 5,14, K^{1+} 4,34, Rb^{1+} 4,17, Cs^{1+} 3,89 eV., Cu^{1+} 7,72, Ag^{1+} 7,58, Au^{1+} 9,23 eV. Die einwertigen Kationen der Alkalimetalle ergeben eine stark ionische, die der Kupfergruppe hingegen eine stark kovalente Bindung mit dem Sauerstoff. Die Elektronegativitätswerte sind der Reihe nach: Li 1,0, Na 0,9, K 0,8, Rb 0,8, Cs 0,7; in der Kupfergruppe Cu 1,8, Ag 1,8, Au 2,3. Die Elektronegativitäten und die Ionisationspotentiale stehen, wie gezeigt, in symbatischem Verhältnis. Es zeigen sich jedoch auch gewisse Umregelmässigkeiten. So z. B. im Falle von Be^{2+} und Ni^{2+} wird das 1. und 2. und das volle Ionisationspotential: Be^{2+} 9,32, 18,2, 27,52 eV, Ni^{2+} 7,63, 18,2, 25,83 eV sein. Demnach ist das zweite Ionisationspotential gleich, von den ersten hingegen das des Be^{2+} grösser. Demzufolge ist die volle Ionisationsenergie des Be^{2+} auch grösser, als die des Ni^{2+} , woraus zu erwarten wäre, dass die Lage bei den Elektronegativitätswerten ähnlich sein wird, wenn das Ionisationspotential bloss von der Elektronegativität abhängen würde. Dies ist jedoch nicht der Fall, denn die Elektronegativität des Be^{2+} beträgt 1,5, die des Ni^{2+} dagegen 1,7. Doch im allgemeinen ist diese strenge Parallelität des Ionisationspotentials und der Elektronegativität gar nicht zu erwarten, weil diese auch von der Elektronenaffinität abhängt. PAULING schreibt: [25]. «The property of the electronegativity of an atom in a molecule is different from the electrode potential of the element, which depends on the difference in free energy of the element in its standard state and in ionic solution, and it is different from the ionization potential of the atom, and from its electron-affinity, although it is related to these properties in general way.» Es ist also zweckmässig, die Elektronegativität in unseren Berechnungen für alle Fälle gesondert zu berücksichtigen. Der Verbindungstypus ist in der Diadochie sehr wichtig und es schadet nicht, wenn dies eine schärfere Betonung findet, als jene, auf die man im allgemeinen aus den Ioni-

sationspotentialen folgern würde, abgesehen von den mitunter erscheinenden Unregelmässigkeiten, die auch das Gesagte unterstützen.

Betrachten wir — einstweilen bei Ionen gleicher Wertigkeit — inwiefern die Berücksichtigung der Ionenvolumina, der Ionisationspotentiale und der Elektronegativitäten die durch jene Faktoren bedingten Anforderungen erfüllt, die wir bei Beurteilung der Substituierbarkeit, auf Grund unserer heutigen Kenntnisse, für wichtig hielten. Diese Faktoren sind: die Ionen-grösse, die Koordination, die Ionenladung (Wertigkeit), die Ionisationsenergie, die Elektronenaffinität, die Elektronegativität, die Ionenpolarisationsverhältnisse, das Ionenpotential, die Gitterenergie, die Konzentration, der Druck und die Temperatur.

Die Bestimmung der ursprünglichen Konzentration kann man nur sehr unsicher schätzen, weshalb die Berücksichtigung ihres genauen Wertes im allgemeinen kaum möglich ist. Die Rolle des Gittertypes kann den Gegenstand einer besonderen Studie bilden, dasselbe bezieht sich auch auf den Einfluss des Druckes und der Temperatur.

Bei einem Vergleich von Ionen gleicher Wertigkeit muss die Ionenladung nicht berücksichtigt werden. Die Berücksichtigung des Ionenvolumverhältnisses gibt zugleich auch im allgemeinen ein Bild der Koordination. Von den Werten der Ionisationsenergie und der Elektronenaffinität kann die Elektronenaffinität in einem gegebenen Verbindungstyp als konstant angenommen werden, weil das Anion bei der Kationensubstitution dasselbe bleibt. Das Verhältnis der Ionisationsenergien gibt schon in gewissem Masse ein Bild der Polarisationsfähigkeit des Kations. Da diese Fähigkeit nicht nur eine Funktion der Ionenladung und der Elektronen-Konfiguration, sondern auch Funktion des Ionenradius ist, weist das Ionenvolumverhältnis in gewissem Masse auch auf die zu erwartende Abweichung der Polarisation hin. Bei einer weiteren Erwägung der Ionenpolarisationsverhältnisse offenbart sich auch die Bedeutung der Elektronegativität in dieser Beziehung. Je kleiner der Elektronegativitäts-Unterschied zwischen zwei, sich mit einander verbindenden Atomen ist, umso kovalenter ist die Verbindung. Da in den Silikaten (und Oxyden) die Kationen im allgemeinen sich an Sauerstoff binden, wird im Falle eines Spurenelement-Kationenumtausches das Mass der Kovalenz durch deren Elektronegativität bestimmt (z. Zt. soll die Elektronegativität des Sauerstoffes noch als konstant angenommen werden). Mit anderen Worten: das Mass des Elektronegativitätsverhältnisses zwischen dem Kation des substituierenden Spurenelementes und dem des substituierten Hauptelements ist zugleich ein Massstab der Bindungsqualitätsänderung. In der Ausgestaltung der Kovalenz lässt man auch den Polarisationsverhältnissen eine Rolle zukommen. Stärkere Polarisation gibt eine kovalentere Bindung, somit gibt es zwischen Elektronegativität und Polarisation eine gewisse Korrelation. Das CARTLEDGESche Ionenpotential kann von unserem Gesichtspunkte aus zwischen Ionen von gleichem Radius und gleicher

Wertigkeit unbeachtet bleiben, einerseits, weil es keinen Unterschied zu machen vermag, andererseits, weil die energetischen Verhältnisse durch die vollständigen Ionisationspotentiale (Ionisationsenergien), Hand in Hand mit den Ionengrößen, genauer gekennzeichnet werden, als durch das Ionenpotential. Auf Grund des Ionenpotentials kann z. B. das Rb^{1+} -Ion vom Tl^{1+} -Ion nicht unterschieden werden. Der Radius der beiden Ionen ($= 1,49 \text{ \AA}$) und deren Ladung stimmen überein, in der Diadochie sind sie trotzdem nicht gleichwertig. Dies kann übrigens aus den vollen Ionisationspotentialen (oder mit Annäherung aus den einfachen Wertigkeits-Ionisationspotentialen), ausserdem aber auch aus den Elektronegativitäten klar festgestellt werden. Das vollständige Ionisationspotential des Rb^{1+} beträgt 4,17 eV, das des Tl^{1+} hingegen 6,12 eV, ihr Verhältnis 1,47 ist also von 1 ziemlich abweichend. Errechnet man z. B. den Wert $\frac{\sum I}{r}$, geht die Unstimmigkeit hinsichtlich der beiden Ionen gleichfalls

hervor. Für Rb^{1+} ist der fragliche Wert 2,79, für Tl^{1+} 4,11. Die Elektronegativität des Rb^{1+} beträgt 0,8, die des Tl^{1+} hingegen 1,5, ihr Verhältnis 1,875 weicht also gleichfalls von 1 ab. Ein anderes Beispiel kann der Fall von As^{3+} und Ti^{3+} sein. Der Ionenradius der beiden ist $0,69 \text{ \AA}$. Das volle Ionisationspotential des As^{3+} beträgt 58,8 eV, das des Ti^{3+} hingegen 48,04 eV, die beiden Werte weichen also ziemlich voneinander ab. Ihr Verhältnis ist ferner 1,225. Das Verhältnis der vollen Ionisationsenergie und des Ionenradius beträgt beim As^{3+} -Ion 85,22, beim Ti^{3+} -Ion 69,62.

In Verbindung mit der Gitterenergie verweisen wir auf die Auffassung von FERSMAN. Wie erwähnt, führte er die annähernde Bestimmung der Gitterenergie aus den *EK* Energiekoeffizienten der einzelnen Ionen additiv aus, während er die *EK*-Werte der einzelnen Kationen — nach einem seiner Verfahren — auch durch Division der vollen Ionisationsenergien mit dem Faktor 256,1 berechnete. Auf diese Weise verwendete er die volle Ionisationsenergie zur Näherungsberechnung der Gitterenergie. Auch wir wünschen in unseren Substitutionswahrscheinlichkeits-Berechnungen die volle Ionisationsenergie des substituierenden und des substituierten Kations zu berücksichtigen; wenn wir also der FERSMANschen Auffassung beipflichten, können wir behaupten, dass in gewissem Masse auch schon die Gitterenergie, durch die Anwendung der vollen Ionisationsenergien, berücksichtigt wurde.

Wie bereits erwähnt, geht FERSMAN bei der einen Berechnungsweise der *EK*-Werte von der vollen Ionisationsenergie aus und dividiert diesen Wert durch 256,1. Da wir in unseren Berechnungen den Quotienten der vollen Ionisationsenergien zu berücksichtigen wollen, stimmt dieser offenbar mit dem Quotienten der von FERSMAN in der erwähnten Weise errechneten *EK*-Werte überein. Diese Energiekoeffizienten werden also in Form ihrer Quotienten in unsere Berechnungen eingehen.

Da die Ionenvolumina, die vollen Ionisationsenergien und die Elektro-

negativitäten, wie aus den obigen Ausführungen hervorgeht, mit den wichtigsten Eigenschaften der Ionen verknüpft sind, lohnt es sich zu versuchen wie es möglich wäre, mit deren Hilfe die geochemische Kohärenz der verschiedenen Ionen zahlenmässig auszudrücken, bzw. vom Gesichtspunkte der Spurenelemente betrachtet, die Substituierbarkeit anzugeben. Wie bereits ausgeführt, beeinflussen die aus allen drei Werten gebildeten Verhältnisse die Diadochie, wobei stets der grössere Wert in den Zähler gelangt, so dass im Verhältnis des Überschreitens des Wertes die Diadochie sich stets verschlechtert. In unseren Berechnungen wurde übrigens vorausgesetzt, dass die Abweichung des Ionenvolumens, der Ionisationsenergie und der Elektronegativität des substituierenden Kations von den entsprechenden Werten des substituierten Kations, sei es in positiver oder negativer Richtung, die Austauschbarkeit im Verhältnis der Abweichung symmetrisch verschlechtert. Da derzeit noch nicht angegeben werden kann, welche Bedeutung diesen drei Faktoren: dem Ionenvolumen, der vollen Ionisationsenergie und der Elektronegativität hinsichtlich der Substituierbarkeit genau zukommt, gingen wir als Annäherung einfach derart vor, dass wir die drei Verhältnisse miteinander multiplizierten und das so gewonnene Produkt, das wir kurz *Substituierbarkeitsindex* nennen wollen, können wir als Massstab der Substituierbarkeitswahrscheinlichkeit oder der Diadochie betrachten. Wir rechneten anstatt der Ionenvolumina auch mit dem Verhältnis der Ionenradien; es ist ferner auch denkbar, dass wir ausser dem Ionengrössenverhältnis entweder lediglich das Elektronegativitätsverhältnis oder nur das volle Ionisationsenergieverhältnis, übrigens gleichfalls als Produkt, ausser dem Volumverhältnis, berücksichtigen. Auch diese sind im Wesen Substituierbarkeitsindices. An Stelle des vollen Ionisationspotentials entspricht übrigens in vielen Fällen das Ionisationspotential des letzten Wertigkeitselektrons ganz gut. Der Substituierbarkeitsindex H kann jedoch im Falle von Ionen A und B gleicher Wertigkeit am zweckmässigsten mittels nachstehender Formel berechnet werden:

$$H = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{\Sigma I_n}{\Sigma I_k} \cdot \frac{E_n}{E_k}, \quad (1)$$

wo r_n^3 das Ionenvolumen des grösseren, r_k^3 das des kleineren Kations, ΣI_n die volle Ionisationsenergie des Kations grösserer, vollen Ionisationsenergie, ΣI_k die des Kations kleinerer vollen Ionisationsenergie, ferner E_n die Elektronegativität des Ions grösserer, E_k die des Ions kleinerer Elektronegativität bedeutet.

Bezeichnet man

$$\frac{r_n^3}{r_k^3} \text{ mit } R_{AB}, \quad \frac{\Sigma I_n}{\Sigma I_k} \text{ mit } I_{AB} \text{ und } \frac{E_n}{E_k} \text{ mit } E_{AB},$$

so kann man die Formel 1 einfacher schreiben:

$$H = R_{AB} \cdot I_{AB} \cdot E_{AB} \dots \quad (2)$$

Die Gruppe I der am Ende der Arbeit befindlichen Tabellen gibt die bezüglich der Substituierbarkeit der in magmatischen Gesteinen vorkommenden Hauptkationen auf diese Weise berechneten Werte an (in den Kolonnen H der Tabellen). Zum Vergleich werden an derselben Stelle auch noch die Resultate der Berechnungen die ausser dem Verhältnis der Volumina entweder nur das Ionisationsenergieverhältnis (in den Kolonnen H_I der Tabellen), oder das Elektronegativitätsverhältnis (in den Kolonnen H_E der Tabellen) berücksichtigen, angegeben, auf Grund der Formeln:

$$H_I = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{\sum I_n}{\sum I_k} = R_{AB} \cdot I_{AB} \quad (3)$$

$$H_E = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{E_n}{E_k} = R_{AB} \cdot E_{AB} \quad (4)$$

berechnet.

Aus dem Vergleich der empirischen Angaben mit den Tabellen, — die nächste Teilpublikation wird die Resultate unserer diesbezüglichen Untersuchungen eingehender enthalten — vermuten wir, dass die kleinere oder grössere geochemische Kohärenz oder die Diadochieeigung (in Form von gut auseinandergehenden Werten) am besten durch die gemäss den Gleichungen H und H_I berechneten Kolonnen ergeben werden.

In Verbindung mit der Diadochie taucht die Frage der zweifachen (oder im allgemeinen mehrfachen) Substitutionen auf. Bei den Silikaten müssen wir uns auch mit diesem sehr verbreiteten Substitutionsfall beschäftigen. Ist es auf Grund der Ionengrössen, der vollen Ionisationsenergien und der Elektronegativitäten möglich, auch in diesem Falle annehmbare Substituierbarkeitsreihen aufzustellen? Auf Grund unserer Untersuchungen kann diese Frage bejaht werden. Ein solcher Fall tritt im allgemeinen bei der Ionensubstitution von notwendigerweise verschiedener Wertigkeit ein. Bekanntlich erfordert das Verlangen nach elektrostatischer Neutralität des Kristalls in solchen Fällen allgemein die Neutralisierung des durch das substituierende Ion verschiedener Wertigkeit bedingten Ladungsüberschusses oder Ladungsmangels durch den Eintritt eines anderen Ions entsprechender Wertigkeit (bei einzelnen Strukturen ist die Erzielung der elektrostatischen Neutralität bekanntlich durch das Leerlassen gewisser Gitterpunkte möglich. Von diesem und von anderen Ausnahmefällen wollen wir einstweilen absehen). In einem solchen Falle muss jedes substituierende Ionenpaar gesondert berücksichtigt werden. Als Beispiel wollen wir den bekannten Diadochiefall $2 \text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{Li}^{1+} \text{R}^{3+}$ betrachten, wo R^{3+} ein dreiwertiges Ion bedeutet. Man glaubt annehmen zu dürfen, dass ein umso besserer Einbau an Stelle des Mg^{2+} möglich ist, je besser das Ionenvolum, die volle Ionisationsenergie und die Elektronegativität des Li^{1+} und des R^{3+} jener des Mg^{2+} nahekommt. Die nähere Untersuchung der Frage zeigt jedoch, dass an Stelle der einzeln vorzunehmenden

Berücksichtigung der vollen Ionisationsenergien wir mit deren Mittelwert rechnen können. Gelangt doch z. B. bei der Berechnung der Bildungswärme — im Falle isomorpher Substitution — gleichfalls der Mittelwert der vollständigen Ionisationsenergie der zwei Kationen in die Berechnung. Ferner in der die annähernde Berechnung der Gitterenergie ermöglichenden FERSMANSchen Formel sind in diesem Falle an Stelle der EK -Werte der beiden substituierten Kationen die EK -Werte der beiden substituierenden Kationen zu setzen. Auf Grund der bekannten Beziehung

$$EK = \frac{I}{256,1}$$

gelangt an Stelle der vollen Ionisations-Energiesumme der zwei substituierten Kationen also einfach die Summe der vollen Ionisationsenergie der beiden substituierenden Kationen. Die beiden Kationen können vom Gesichtspunkte der Gitterenergie aus auch als eines angenommen werden; das Verhältnis der Summe der Ionisationsenergien des substituierten und des substituierenden Kationenpaares ist als der Massstab der Änderung der durch die Substitution bedingten Ionisationsenergie. In unseren Berechnungen muss also im gegebenen, konkreten Falle das Zweifache der vollen Ionisationsenergie des Mg^{2+} mit der Summe der vollen Ionisationsenergie des Li^{1+} und des R^{3+} in Proportion gestellt werden. Da die Summe der vollen Ionisationsenergie der beiden letzteren Ionen grösser ist, als die zweifache Summe der vollen Ionisationsenergie des Mg^{2+} , gelangt der erstere Wert in den Zähler des das Verhältnis bestimmenden Bruches. In die gesondert ausgeführten, übrigen Berechnungen bezüglich der Ionenpaare gelangt sodann nur schon dieser Proportionswert.

Es kann die Frage auftauchen, ob es nicht möglich wäre, sowohl im Falle der Ionenvolumina als auch im Falle der Elektronegativitäten in gleicher Weise zu verfahren, d. h. das zweifache Ionenvolumen des Mg^{2+} bzw. dessen zweifache Elektronegativitäten mit der Summe des Ionenvolumens der Ionen Li^{1+} und R^{3+} bzw. der Summe der Elektronegativitäten in Verhältnis zu stellen und mit den so gewonnenen Werten zu rechnen. Wir glauben jedoch, dass dies nicht richtig wäre, weil z. B. die Summe des Volums eines sehr grossen und eines sehr kleinen zu substituierenden Ions gleich der Summe des Volums zweier mittelgrosser substituierender Ionen sein kann, in welchem Falle aber das Verhältnis der Summen 1 ergäbe. Dies würde jedoch bedeuten, dass die Austauschbarkeit des Ionenpaares an Stelle des letzteren vom Standpunkte des Volums optimal wäre. Dies kann jedoch der Wahrheit offenbar nicht entsprechen, weil dies die für eine gegebene Struktur bemessenen Koordinationsverhältnisse vollständig umstürzen würde. Das Volumverhältnis der substituierten und der substituierenden Ionen ist also ionenpaarweise gesondert zu bestimmen. Wir vermuten, dass dasselbe auch hinsichtlich der Elektronegativitäten richtig sei. Die Elektronegativität deutet die Qualität der Bindung an,

was bei jeder Bindung besonders berücksichtigt werden muss.* Betrachten wir die Substitution eines zu einer sehr schwachen und eines zu einer sehr starken Ionenbindung neigenden, also die Substitution eines grosse und eines kleine Elektronegativität aufweisenden Kationenpaares durch ein mittelmässige Elektronegativität aufweisendes Paar. Rechnen wir mit der Summe des substituierenden und des substituierten Kationenpaares, so kann deren Verhältnis gegebenenfalls 1 sein. Dies würde jedoch eine vollständige Substitution bedeuten, was der Wahrheit offensichtlich nicht entsprechen kann, abgesehen von den Schwierigkeiten, die bekanntlich in Zusammenhang mit den von der starken Kovalenz begleiteten, gerichteten Bindungen auftreten.

Zusammenfassend ist also zu sagen, dass in der zweifachen oder mehrfachen Substitution die Ionenvolumina und die Elektronegativität für jedes einzelne, am Austausch beteiligten Kationen bei Feststellung des Verhältnisses gesondert zu berücksichtigen sind, mit Ausnahme der vollen Ionisationsenergie, deren Proportionswert man auf Grund der vollen Ionisationsenergiesumme der substituierten und der substituierenden Kationen berechnen kann. Demnach glauben wir z. B. in einer gegebenen Struktur die Substituierbarkeit, die Neigung zur Diadochie zweier, an Stelle der Kationen A und B tretenden Kationen C und D auf Grund der nachstehenden Erwägungen berechnen zu können:

Zuerst bestimmen wir die Summe der vollen Ionisationsenergien der zu substituierenden Kationen A und B, sodann die der substituierenden Kationen C und D. Vorausgesetzt, dass der erstere Wert grösser ist, als der zweite, setzt man den ersteren in den Zähler, den letzteren in den Nenner des Bruches. Der erhaltene Quotient sei I_{δ} . Sodann bestimmt man das Verhältnis der Volume und der Elektronegativitäten des zu substituierenden Kations A und des an dessen Stelle tretenden, substituierenden Kations C, in bekannter Weise, wobei stets der grössere Wert in den Zähler gesetzt wird. Das Verhältnis der Volumina sei R_{AC} , das der Elektronegativitäten E_{AC} . Sodann führt man die beiden letzteren Operationen hinsichtlich der Kationen B und D durch, wobei sich die Werte R_{BD} und E_{BD} ergeben. Endlich führt man für die beiden Kationenpaare, gemäss dem in bezug auf die einfachen Substitutionen Gesagten, die Multiplikationsberechnung aus, summiert die erhaltenen Beträge, dividiert durch zwei, um auf diese Weise zu Werten zu gelangen, die mit der bei der einfachen Vertretung erhaltenen Substituierbarkeitswerten in gewissem Masse vergleichbar sind. [Im Falle des Umtausches von zwei Kationenpaaren, vorausgesetzt, dass er für beide einzeln vollständig ist, würde man den Wert $1 + 1 = 2$ erhalten, deshalb muss man noch durch zwei dividieren.] Demnach glauben wir, dass im Falle

* Die Änderungen der Ionisationsenergien gelangen, wie erwähnt, bekanntlich beim Zustandebringen der Bindungsabweichungen gleichfalls zu Worte, dies wird jedoch viel schärfer durch die Elektronegativität ausgedrückt. Die Ionisationsenergien sind andererseits vom Gesichtspunkte der Bildungswärme und der Gitterenergie sehr wichtig.

von zwei Kationenpaaren die Substitutionsintensität H auf Grund der nachstehenden Formel berechnet werden kann.

$$H = \frac{I_{\delta}}{2} (R_{AC} \cdot E_{AC} + R_{BD} \cdot E_{BD}) \quad (5)$$

Am Ende der Abhandlung werden in der Tabellengruppe II. mehrere Substituierbarkeits-Indexreihen mitgeteilt, die sich auf die diadoch zweifache Substitution der Hauptkationen der Silikate beziehen.

Wir führten Berechnungen auch so aus, dass wir nicht den Mittelwert der vollen Ionisationsenergien, sondern bei jedem Ionenaustausch dieselben gesondert (I_{AC} und I_{BD}) berücksichtigten, im übrigen wurde der grössere Wert auch in diesem Falle in den Zähler des Verhältnisbruches gesetzt. Die so gewonnenen Werte

$$H^* = \frac{R_{AC} \cdot E_{AC} \cdot I_{AC} + R_{BD} \cdot I_{BD} \cdot E_{BD}}{2} \quad (6)$$

erwiesen sich jedoch — nach unserer Meinung — als zu hoch und mit den Erfahrungen kaum vereinbar. Im übrigen werden auch diese Werte in der Tabellengruppe II. mitgeteilt. Die Wechselfolge der H^* -Werte entspricht übrigens den H -Werten ziemlich gut.

Im Falle der zweifachen Substitution führten wir mit den Mittelwerten der Volumina und der Elektronegativitäten der zu substituierenden und der substituierenden Kationen zahlreiche Berechnungen aus, wir glauben aber auf Grund der obigen Ausführungen von deren Mitteilung absehen zu können. Schliesslich rechneten wir — wie es im übrigen schon auch im Falle der einfachen Substitutionen angedeutet wurde — so, dass wir in der Formel (5) einmal I_{δ} , das Verhältnis der Mittelwerte der vollen Ionisationspotentiale, sodann die Proportionalwerte E_{AC} und E_{BD} , d. h. die Verhältnisse der Elektronegativitäten nicht berücksichtigten:

$$H_I = \frac{I_{\delta}}{2} (R_{AC} + R_{BD}) \quad (7)$$

$$H_E = \frac{R_{AC} \cdot E_{AC} + R_{BD} \cdot E_{BD}}{2} \quad (8)$$

Diese Berechnungsweise scheint uns im Vergleich mit den gemäss der Formel (5) berechenbaren Werten weniger gut. Die laut den beiden letzten Verfahren berechneten Werte, wenn sie aus der Natur der Sache folgend mit den auf Grund der Formel (5) berechneten Werten im allgemeinen zahlenmässig nicht übereinstimmen, erwiesen sie sich in der Reihenfolge der Substituierbarkeitsintensität

trotzdem häufig als übereinstimmend oder in der Reihenfolge als zu einander nahestehend. Allerdings auch das Ergebnis von einigen solchen Berechnungen wird in der Tabellengruppe II mitgeteilt.

Die zweifache Substitution muss übrigens bekanntlich auch der PAULING-schen elektrostatischen Wertigkeitsregel entsprechen.

Bei einer Übersicht der mitgeteilten Tabellen glauben wir annehmen zu dürfen, dass die von uns befolgte Berechnungsweise zufriedenstellende, mit der Erfahrung allgemein übereinstimmende Resultate ergab.

Betrachten wir z. B. die Tabelle, die den möglichen Einbau von einwertigen Ionen einfacher Substitution an Stelle des K^{1+} Ions betrifft. Die Kolonne H gibt das Produkt der Verhältnisse der Ionenvolumina, der vollen Ionisationsenergien und der Elektronegativitäten. Aus diesen Zahlen geht die sehr gute Diadochie des Rb^{1+} , sowie die schwächere des Cs^{1+} und die noch schwächere des Na^{1+} hervor. Sodann folgt das Tl^{1+} mit einem etwas schlechteren Wert als Na^{1+} , dann kennzeichnet ein viel schlechterer Substituierbarkeitsindexwert das Ag^{1+} und beinahe denselben Wert weist das Au^{1+} und noch viel schlechter als dieses ist die Diadochie des Li^{1+} ; an letzter Stelle steht das Cu^{1+} . Diese Reihenfolge stimmt nach unserer Meinung mit der Erfahrung gut überein. Das Tl^{1+} figuriert im Schrifttum wohl als angereicherteres Spurenelement der K^{1+} Mineralien mit an Stelle des K^{1+} erfolgreichem Austausch. Die am Tl-reichen Kalimineralien weisen aber bekanntlich zugleich auch einen grösseren Rb^{1+} -Gehalt auf, weshalb wir in diesem Falle vermuten, dass der ziemlich gute Umtausch durch den höheren Rb^{1+} -Gehalt ermöglicht wird, an dessen Stelle das Tl-Ion nämlich schon viel leichter treten kann, als an Stelle des K^{1+} -Ions. In unserer Tabelle figuriert auch die Substituierbarkeit des Rb^{1+} -Ions, als Hauptions für sich. Daraus ist ersichtlich, dass der Substituierbarkeitsindex für Tl^{1+} an der Stelle von Rb^{1+} nur 2,75, also wesentlich besser ist, als im Falle der Substitution von K^{1+} .

Betrachten wir die H_I -Werte. Bezüglich der Reihenfolge der Umtauschbarkeit ist die Übereinstimmung mit den H-Werten im Wesen gut. Auf Grund der H_I -Werte kann jedoch auf eine viel bessere Substituierbarkeit für Tl^{1+} und Au^{1+} gefolgert werden, als aus den H-Werten. Gleichfalls sind die H_E -Werte auch in ziemlich guter Folgenübereinstimmung mit jenen der beiden anderen Reihen.

Eine andere Gruppe enthält die Substituierbarkeitsindices für Mg^{2+} , als Hauption. Es ist allgemein bekannt, dass von den zweiwertigen Ionen das Ni^{2+} -Ion am leichtesten an die Stelle von Mg^{2+} tritt. Gleichfalls gut ist die Diadochie des Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} und des Mn^{2+} u. zw. vermutlich, in der Reihe der Zunahme der Substituierbarkeitsindices mit etwas sinkendem Wert. Auch Cu^{2+} vermag einzutreten, jedoch mit wahrnehmbar schlechterem Wert, als die ersteren. Die Diadochie des Cd^{2+} ist schon wesentlich schlechter, als die des Cu^{2+} , erfahrungsgemäss ist die des Ca^{2+} noch schlechter. Auffallend schlecht ist schon die Substituierbarkeit mit dem Sr^{2+} -Kation und noch schlechter die mit dem Ba^{2+} -Kation.

Die sich auf Grund der H_1 -Werte ergebende Austauschbarkeit ist mit der auf Grund der H -Werte zu erwarten gewesen in guter Übereinstimmung; dasselbe gilt auch hinsichtlich der H_E -Werte.

Nachdem wir uns in der nächsten Abhandlung ohnehin mit der Benützung der Tabellen ausführlich zu befassen beabsichtigen, glauben wir von deren weiteren Erörterung absehen zu können.

Im Laufe der magmatischen Kristallisation entstehen bekanntlich auch sulfidische Erzminerale, im allgemeinen in sehr untergeordneten, ausnahmsweise aber, wenn das Magma sehr schwefelreich ist, auch in etwas grösseren Mengen. Der sulfidische Teil des Magmas sondert sich bekanntlich, infolge des durch den Temperaturrückgang bedingten Löslichkeitsrückganges ab, indem es eine Sulfidphase bildet. Aus dieser kristallisieren die Sulfide liquidmagmatischer Abfolge, von denen die wichtigsten Pyrit, Pyrrhotin und Pentlandit, die weniger wichtigen Zinkblende und Bleiglanz sind. Vom Bleiglanz wird angenommen, dass er Ionengitter aufweist [27], die übrigen besitzen Atomgitter, sie stellen aber bekanntlich, mit Ausnahme der Zinkblende, einen Übergang zu den metallischen Gittern dar. Zinkblende kann man bekanntlich als ein stark polarisiertes Ionengitter aufweisendes Mineral betrachten. Auch diese Mineralien können einzelne Spurenelemente ausseihen, weshalb wir, soweit es die uns auf diesem Gebiete zur Verfügung stehenden Angaben (Atomradien, Elektronegativitäten) gestatteten, uns auch ein wenig mit dem Einbau einzelner Spurenelemente in das eine oder andere dieser Mineralien befassen können.

Bei diesen Mineralien berücksichtigen wir in der Substituierbarkeits-Wahrscheinlichkeitsberechnung bei der Bestimmung der Atomvolumina an Stelle der Ionenradien die der Koordination entsprechenden (oktaedrischen, tetraedrischen) Atomradien. Die Elektronegativitätswerte spielen bei der Beurteilung des kovalenten Wertes der Bindung auch hier eine Rolle, und obwohl es sich hier um die Koppelung von Atomen handelt, ist trotzdem eine gewisse Rolle der Ionisationspotentiale denkbar, insofern, als die homopolare Bindung auch derart aufgefasst werden kann, dass sie durch das Anziehen der Elektronen des sehr stark deformierten Anions an das Kation zustande gekommen ist.

Aus den obigen Ausführungen geht hervor, dass in den Atomgittern dem Raumanspruch des Atoms, ferner der Elektronegativität, die die Stärke der Kovalenz der Bindung regelt, die Hauptrolle zukommt und auch der vollen Ionisationsenergie kann eine gewisse Rolle zufallen. Bei Atomgittern wird die Substituierbarkeit offenbar umso schlechter sein, je mehr das Volum des zu substituierenden und dasjenige des substituierenden Atoms von einander abweichen und darüber hinaus, je grösser die Abweichungen der das Gepräge der Bindung regelnden Elektronegativitäten, sowie jene der vollen Ionisationsenergien sind. Da die Wirkung dieser Faktoren auf die Substituierbarkeit wenigstens heute noch nicht genau abgemessen werden kann, kennzeichnen wir hier

einfach die Intensität der Substituierbarkeit durch das Produkt ihrer Quotienten, wobei stets der grössere Wert in den Zähler des Quotienten gesetzt wird.

Demnach berechnet man den Substituierbarkeitsindex für H_a die Atome A und B gemäss der nachstehenden Formel:

$$H_a = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{I_n}{I_k} \cdot \frac{E_n}{E_k} = R_{AB} \cdot I_{AB} \cdot E_{AB} \quad (9)$$

wo r_n^3 das grössere, r_k^3 das kleinere Atomvolum, E_n die grössere, E_k die kleinere Elektronegativität, I_n die grössere, I_k endlich die kleinere volle Ionisationsenergie bedeutet.

Von den magmatischen Sulfiden untersuchten wir auf Grund des obigen kurzen Entwurfes die Seihungsverhältnisse des Pyrits, des Pyrrhotins und der Zinkblende hinsichtlich gewisser Metalle. Die Tabellengruppe III. enthält die Resultate der Berechnungen. Bei den Berechnungen benützten wir die von PAULING—HUGGINS verwendeten Atomradien [26]. Im Pyrit verwendete PAULING auf Grund der Koordinationsverhältnisse für die Metalle oktaedrische, für die Metalloide hingegen tetraedrische Atomradien. Da Schwefel durch andere Metalloide, wie Se'', Te'' substituiert werden kann, deren tetraedrische Atomradien gleichfalls zur Verfügung stehen, versuchten wir auch deren Substituierbarkeit im Pyrit und Pyrrhotin zu berechnen. In diesem Falle ist jedoch an Stelle der vollen Ionisationsenergie die Elektronenaffinität zu berücksichtigen. Die Substituierbarkeit-Wahrscheinlichkeit H_a^* glauben wir gemäss der nachstehenden Formel berechnen zu können:

$$H_a^* = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{A_n}{A_k} \cdot \frac{E_n}{E_k} = R_{AB} \cdot A_{AB} \cdot E_{AB} \quad (10)$$

wo r_n^3 das Atomvolum des grösseren, r_k^3 das des kleineren Atoms, R_{AB} das Verhältnis der beiden Volumina (der grössere Wert im Zähler des Verhältnisbruches), A_n die grössere, A_k die kleinere Elektronenaffinität, A_{AB} das Verhältnis der beiden Elektronenaffinitäten (der grössere Wert im Zähler des Verhältnisbruches), E_n die grössere, E_k die kleinere Elektronegativität, E_{AB} das Verhältnis der beiden (der grössere Wert im Zähler des Verhältnisbruches) bedeuten.

Würde im Falle von Ionengittern die Frage der Anionensubstitution auftreten, dann müsste in der Berechnung offenbar gleichfalls die Elektronenaffinität berücksichtigt werden. Die für sulfidische Atomgitter angegebene Formel ist auch für Ionengitter verwendbar, mit dem Unterschied, dass an Stelle des Verhältnisses der Metalloidatomvolumina das Verhältnis der Anionenvolumina zu setzen ist.*

*Bei der Berechnung des Elektronenaffinitätsverhältnisses ist auch das Vorzeichen der Elektronenaffinitäten zu berücksichtigen. Eine Vorzeichen-Abweichung ist möglich, wenn es sich um die Substitution von Anionen verschiedener Wertigkeit handelt. Mit dieser Frage wünschen wir uns jedoch bei einer anderen Gelegenheit zu befassen. Die Elektronenaffinitäten des S^{2-} und des O^{2-} weisen identische Vorzeichen auf; hier können wir also das Verhältnis ihrer Zahlenwerte ohne weiteres verwenden.

Nachdem die Elektronenaffinität des Se und des Te noch nicht bestimmt worden ist (die im Jahre 1950 erschienene 6. Ausgabe der bekannten LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen gibt diese Daten nicht an), konnten wir die Formel (10) nur bei der Substitution von Schwefel durch Sauerstoff verwenden. Die Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit durch Selen und Tellur versuchten wir trotzdem auf Grund der Formel:

$$H_a^{**} = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{A_n}{A_k} = R_{AB} \cdot A_{AB} \quad (11)$$

sowie der Formel

$$H_a^{***} = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{E_n}{E_k} = R_{AB} \cdot R_{AB} \quad (12)$$

zu berechnen.

Für die Elektronegativität der Platinmetalle verwendeten wir die HAISSINSKY-schen Werte, ohne Rücksicht auf die Wertigkeit. Im Falle des Pyrrhotins berechnete I. NÁRAY-SZABÓ die Atomentfernungen für die Metalle, unter Zugrundelegung oktaedrischer, hinsichtlich der Metalloide hingegen unter Zugrundelegung tetraedrischer Atomradien [27]. Verfasser verfuhr in seinen Berechnungen in derselben Weise. Dies bedeutet jedoch, dass die Seihung des Pyrits und des Pyrrhotins an Stelle des Eisens und des Schwefels durch denselben Wert gekennzeichnet werden kann. Versuchsweise gingen wir bei der Berechnung der Substituierbarkeit der Metalle auch so vor, dass wir den Quotientenwert der Volumina entweder nur mit dem der Wertigkeit entsprechenden vollen Ionisationsenergiequotienten der sich substituierenden Elemente oder nur mit dem Quotienten der Elektronegativitäten desselben multiplizierten.

Die aus der dem oben Gesagten entsprechenden Formel

$$H_{aI} = R_{AB} \cdot I_{AB} \text{ bzw. } H_{aE} = R_{AB} \cdot E_{AB}$$

errechneten Werte sind in der Tabellengruppe III enthalten.

In der nächsten Teilpublikation beabsichtigen wir die Verwendbarkeit unserer Tabellen eingehend zu erörtern und in einer darauffolgenden, die Lagerstättenkundliche Rolle derselben zu besprechen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich Herrn Prof. János PROSZT, mit dem ich während der Bearbeitung dieser Abhandlung meine Überlegungen des öfteren besprach, meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Tabellengruppe I. Einfache Substitutionen

Tabellenerklärung

$$H = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{\Sigma I_n}{\Sigma I_k} \cdot \frac{E_n}{E_k} = R_{AB} \cdot I_{AB} \cdot E_{AB}$$

$$H_I = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{\Sigma I_n}{\Sigma I_k} = R_{AB} \cdot I_{AB}$$

$$H_E = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{E_n}{E_k} = R_{AB} \cdot E_{AB}$$

Na¹⁺ ← R¹⁺

Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Na ¹⁺	1,00	1,00	1,00
Li ¹⁺	2,31	2,08	2,20
Cu ¹⁺	3,19	1,60	2,13
K ¹⁺	3,33	2,96	2,81
Ag ¹⁺	4,52	2,26	3,07
Rb ¹⁺	4,87	4,33	3,95
Tc ¹⁺	6,98	4,19	5,86
Cs ¹⁺	8,11	6,31	6,14
Au ¹⁺	12,54	4,91	6,98

K¹⁺ ← R¹⁺

Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
K ¹⁺	1,00	1,00	1,00
Rb ¹⁺	1,46	1,46	1,41
Cs ¹⁺	2,43	2,13	2,18
Na ¹⁺	3,33	2,96	2,81
Tl ¹⁺	3,72	1,98	2,64
Ag ¹⁺	6,41	2,85	3,67
Au ¹⁺	6,68	2,32	3,14
Li ¹⁺	7,71	6,17	6,20
Cu ¹⁺	10,64	4,73	5,98

$\text{Li}^{1+} \leftarrow \text{R}^{1+}$

Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Li^{1+}	1,00	1,00	1,00
Na^{1+}	2,31	2,08	2,20
Cu^{1+}	4,80	2,67	3,36
Ag^{1+}	7,68	4,27	5,47
K^{1+}	7,71	6,17	6,20
Rb^{1+}	11,28	9,03	8,71
Tl^{1+}	11,85	7,90	10,46
Cs^{1+}	18,77	13,14	13,52
Au^{1+}	21,30	9,26	12,46

 $\text{Mg}^{2+} \leftarrow \text{R}^{2+}$

Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Mg^{2+}	1,00	1,00	1,00
Ni^{2+}	1,62	1,14	1,42
Fe^{2+}	1,78	1,29	1,66
Zn^{2+}	1,82	1,46	1,51
Co^{2+}	1,84	1,30	1,65
Mn^{2+}	1,89	1,62	1,85
Cu^{2+}	2,48	1,49	2,01
Cd^{2+}	3,29	2,63	2,88
Ca^{2+}	3,79	3,16	3,01
Sr^{2+}	7,03	5,86	5,18
Ba^{2+}	12,95	9,17	8,70

 $\text{Fe}^{3+} \leftarrow \text{R}^{3+}$

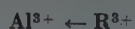
Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Fe^{3+}	1,00	1,00	1,00
Co^{2+}	1,11	1,08	1,07
Zn^{2+}	1,24	1,13	1,10
Ni^{2+}	1,32	1,28	1,24
Cu^{2+}	1,39	1,15	1,21
Mn^{2+}	1,64	1,39	1,55
Mg^{2+}	1,78	1,29	1,65
Cd^{2+}	2,23	2,03	2,10
Hg^{2+}	3,40	2,95	2,83
Yb^{2+}	3,51	2,55	2,63
Pb^{2+}	4,50	4,37	4,15
Ca^{2+}	4,64	2,81	3,44
Eu^{2+}	7,23	4,82	5,00
Sr^{2+}	8,62	5,22	5,91
Ba^{2+}	15,83	8,18	9,93

 $\text{Mn}^{2+} \leftarrow \text{R}^{2+}$

Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Mn^{2+}	1,00	1,00	1,00
Fe^{2+}	1,64	1,39	1,55
Zn^{2+}	1,68	1,56	1,41
Cd^{2+}	1,74	1,63	1,55
Co^{2+}	1,82	1,50	1,66
Mg^{2+}	1,89	1,62	1,85
Yb^{2+}	2,14	1,84	1,69
Ni^{2+}	2,16	1,78	1,93
Cu^{2+}	2,28	1,59	1,88
Ca^{2+}	2,83	2,02	2,21
Hg^{2+}	3,21	2,36	2,53
Eu^{2+}	4,41	3,47	3,22
Sr^{2+}	5,26	3,76	3,81



Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Ca^{2+}	1,00	1,00	1,00
Yb^{2+}	1,32	1,10	1,31
Sr^{2+}	1,86	1,86	1,72
Eu^{2+}	1,88	1,71	1,76
Cd^{2+}	2,35	1,57	1,63
Mn^{2+}	2,83	2,02	2,21
Ba^{2+}	3,42	2,91	2,89
Hg^{2+}	3,64	1,92	2,24
Mg^{2+}	3,79	3,16	3,01
Pb^{2+}	3,85	2,40	3,09
Fe^{2+}	4,64	2,81	3,44
Zn^{2+}	4,75	3,17	3,12
Co^{2+}	5,15	3,03	3,67
Ni^{2+}	6,12	3,60	4,27
Cu^{2+}	6,46	3,23	4,17



Substituierendes Kation	H	H	H _E
Al^{3+}	1,00	1,00	1,00
Ga^{3+}	1,48	1,38	1,37
Cr^{3+}	1,57	1,47	1,51
V^{3+}	1,86	1,67	1,65
Ti^{3+}	1,97	1,97	1,77
Co^{3+}	1,98	1,65	1,78
Mn^{3+}	1,98	1,98	1,85
Fe^{3+}	1,99	1,66	1,95
As^{3+}	2,35	1,96	2,13
Rh^{3+}	2,53	1,81	2,38
Sc^{3+}	4,28	3,71	3,56



Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Fe^{3+}	1,00	1,00	1,00
As^{3+}	1,18	1,18	1,09
Co^{3+}	1,19	1,19	1,10
Rh^{3+}	1,27	1,09	1,22
Cr^{3+}	1,32	1,17	1,29
Mn^{3+}	1,44	1,20	1,37
Ti^{3+}	1,48	1,24	1,31
Ga^{3+}	1,50	1,33	1,42
V^{3+}	1,68	1,26	1,46
Al^{3+}	1,99	1,66	1,95
Sb^{3+}	2,61	2,61	2,42
In^{3+}	3,01	2,67	2,91
Sc^{3+}	3,23	2,33	2,63



Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Mn^{3+}	1,00	1,00	1,00
Ti^{3+}	1,24	1,24	1,04
As^{3+}	1,29	1,08	1,25
Cr^{3+}	1,44	1,35	1,40
Fe^{3+}	1,44	1,20	1,37
Rh^{3+}	1,54	1,10	1,53
Ga^{3+}	1,54	1,44	1,54
Co^{3+}	1,56	1,30	1,50
V^{3+}	1,67	1,51	1,39
Al^{3+}	1,98	1,98	1,85
Sc^{3+}	2,48	2,15	1,92
In^{3+}	2,63	2,46	2,42
Sb^{3+}	2,88	2,40	2,55

$Ti^{3+} \leftarrow R^{3+}$

Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Ti ³⁺	1,00	1,00	1,00
Mn ³⁺	1,24	1,24	1,04
V ³⁺	1,35	1,21	1,33
As ³⁺	1,47	1,22	1,20
Fe ³⁺	1,48	1,24	1,31
Cr ³⁺	1,54	1,45	1,34
Rh ³⁺	1,73	1,23	1,46
Ga ³⁺	1,75	1,64	1,47
Co ³⁺	1,77	1,48	1,44
Al ³⁺	1,97	1,97	1,77
Sc ³⁺	2,18	1,89	2,01
In ³⁺	2,77	2,59	2,53
Sb ³⁺	2,80	2,33	2,66

 $Cr^{3+} \leftarrow R^{3+}$

Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Cr ³⁺	1,00	1,00	1,00
Ga ³⁺	1,14	1,14	1,10
Co ³⁺	1,26	1,12	1,20
Fe ³⁺	1,32	1,17	1,29
Mn ³⁺	1,44	1,35	1,40
V ³⁺	1,45	1,23	1,24
As ³⁺	1,50	1,33	1,41
Ti ³⁺	1,54	1,45	1,34
Al ³⁺	1,57	1,47	1,51
Rh ³⁺	1,61	1,23	1,57
In ³⁺	3,13	3,13	2,97
Sc ³⁺	3,36	2,73	2,68
Sb ³⁺	3,43	3,05	3,13

 $Ti^{4+} \leftarrow R^{4+}$

Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Ti ⁴⁺	1,00	1,00	1,00
V ⁴⁺	1,21	1,21	1,15
Mo ⁴⁺	1,24	1,24	1,20
W ⁴⁺	1,35	1,35	1,20
Ir ⁴⁺	1,44	1,10	1,44
Ru ⁴⁺	1,46	1,14	1,34
Cb ⁴⁺	1,47	1,38	1,34
Os ⁴⁺	1,55	1,18	1,51
Sn ⁴⁺	1,75	1,56	1,74
Mn ⁴⁺	2,25	2,25	1,86
Pt ⁴⁺	2,61	1,99	2,45
Pb ⁴⁺	2,69	2,39	2,54
Pd ⁴⁺	3,15	2,52	2,62
Zr ⁴⁺	3,32	2,90	2,87
Hf ⁴⁺	3,70	3,00	2,99
Ge ⁴⁺	3,72	3,50	3,27
Si ⁴⁺	5,62	5,00	4,97

 $Si^{4+} \leftarrow R^{4+}$

Substituierendes Kation	H	H _I	H _E
Si ⁴⁺	1,00	1,00	1,00
Ge ⁴⁺	1,53	1,45	1,52
Pd ⁴⁺	2,49	2,24	2,34
Mn ⁴⁺	2,84	2,53	2,67
Pt ⁴⁺	2,93	2,51	2,76

Substitution	H	H _I	H _E
Tl ¹⁺ ← Rb ¹⁺	2,75	1,47	1,88
Tl ¹⁺ ← Au ¹⁺	2,97	1,94	1,97

Tabellengruppe II.

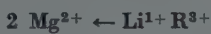
Tabellenerklärung

$$H = \frac{I_6}{2} (R_{AC} \cdot E_{AC} + R_{BD} \cdot E_{BD})$$

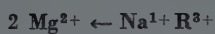
$$H_I = \frac{I_6}{2} (R_{AC} + R_{BD})$$

$$H^* = \frac{R_{AC} \cdot I_{AC} \cdot E_{AC} + R_{BD} \cdot I_{BD} \cdot E_{BD}}{2}$$

$$H_E = \frac{R_{AC} \cdot E_{AC} + R_{BD} + E_{BD}}{2}$$



Substituierendes Kation	H	H*	H _I	H _E
Sc ³⁺	1,37	3,79	1,21	1,25
Yb ³⁺	1,76	4,25	1,65	1,65
Ti ³⁺	1,77	4,43	1,44	1,50
V ³⁺	1,83	4,55	1,59	1,57
Y ³⁺	1,88	4,69	1,78	1,85
Dy ³⁺	2,00	4,64	1,90	1,89
Mn ³⁺	2,02	4,70	1,64	1,46
Tb ³⁺	2,09	4,76	1,98	1,96
Sb ³⁺	2,16	5,09	1,57	1,75
In ³⁺	2,17	5,06	1,69	1,69
Fe ³⁺	2,35	5,36	1,70	1,78
As ³⁺	2,39	5,33	1,73	1,68
Cr ³⁺	2,43	5,47	1,89	1,81
Rh ³⁺	2,63	5,82	1,72	1,92
Ga ³⁺	2,66	5,87	2,07	1,93
Co ³⁺	2,71	5,91	1,95	1,90
Al ³⁺	2,85	6,28	2,31	2,20
Tl ³⁺	3,44	7,31	2,34	2,53



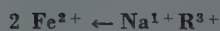
Substituierendes Kation	H	H°
Sc ³⁺	2,16	7,10
Yb ³⁺	2,54	7,56
Ti ³⁺	2,61	7,74
Y ³⁺	2,63	8,00
V ³⁺	2,66	7,85
Dy ³⁺	2,79	7,95
Tb ³⁺	2,87	8,07
Mn ³⁺	3,00	8,00
Sb ³⁺	3,04	8,40
In ³⁺	3,08	8,36
Fe ³⁺	3,29	8,66
Cr ³⁺	3,38	8,78
As ³⁺	3,40	8,64
Rh ³⁺	3,61	9,13
Ga ³⁺	3,65	9,18
Co ³⁺	3,72	9,21
Al ³⁺	3,77	9,59
Tl ³⁺	4,41	10,62



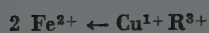
Substituierendes Kation	H	H°
Sc ³⁺	2,36	5,38
Yb ³⁺	2,47	5,83
Dy ³⁺	2,70	6,23
Y ³⁺	2,75	6,27
Tb ³⁺	2,78	6,34
Ti ³⁺	2,83	6,02
V ³⁺	2,88	6,13
Mn ³⁺	3,24	6,28
Sb ³⁺	3,28	6,67
In ³⁺	3,32	6,64
Fe ³⁺	3,54	6,94
Cr ³⁺	3,63	7,06
As ³⁺	3,65	6,91
Rh ³⁺	3,87	7,41
Ga ³⁺	3,91	7,46
Co ³⁺	3,98	7,49
Al ³⁺	4,04	7,87
Tl ³⁺	4,70	8,90



Substituierendes Kation	H	H°
Sc ³⁺	1,66	5,63
Sb ³⁺	1,94	5,92
In ³⁺	2,02	6,00
Ti ³⁺	2,14	6,37
Mn ³⁺	2,45	6,63
V ³⁺	2,45	6,95
Fe ³⁺	2,49	6,79
Yb ³⁺	2,51	6,32
As ³⁺	2,56	6,77
Y ³⁺	2,65	6,79
Cr ³⁺	2,65	7,04
Tl ³⁺	2,73	7,17
Rh ³⁺	2,75	7,18
Dy ³⁺	2,81	6,74
Co ³⁺	2,83	7,24
Ga ³⁺	2,87	7,39
Tb ³⁺	2,91	6,86
Gd ³⁺	3,18	7,22
Al ³⁺	3,25	8,20
Sm ³⁺	3,39	7,28
Eu ³⁺	3,41	7,27
Nd ³⁺	3,45	7,50
Pr ³⁺	3,55	7,53



Substituierendes Kation	H	H°
Sc ³⁺	2,18	8,30
Sb ³⁺	2,52	8,59
In ³⁺	2,62	8,66
Ti ³⁺	2,70	9,03
V ³⁺	3,00	9,62
Mn ³⁺	3,10	9,29
Fe ³⁺	3,11	9,46
Yb ³⁺	3,11	8,98
Y ³⁺	3,23	9,45
As ³⁺	3,23	9,44
Cr ³⁺	3,28	9,70
Tl ³⁺	3,37	9,84
Rh ³⁺	3,39	9,84
Dy ³⁺	3,42	9,40
Co ³⁺	3,50	9,91
Ga ³⁺	3,52	10,05
Tb ³⁺	3,52	9,52
Gd ³⁺	3,80	9,88
Al ³⁺	3,85	10,86
Sm ³⁺	4,02	9,94
Eu ³⁺	4,04	9,93
Nd ³⁺	4,06	10,16
Pr ³⁺	4,18	10,20



Substituierendes Kation	H	H°
Sc ³⁺	1,58	3,82
Sb ³⁺	1,84	4,10
In ³⁺	1,92	4,18
Ti ³⁺	2,06	4,55
Yb ³⁺	2,22	4,50
Mn ³⁺	2,34	4,81
Y ³⁺	2,36	4,97
V ³⁺	2,39	5,13
Fe ³⁺	2,40	4,98
As ³⁺	2,45	4,95
Dy ³⁺	2,50	4,92
Cr ³⁺	2,56	5,22
Tb ³⁺	2,60	5,04
Tl ³⁺	2,64	5,35
Rh ³⁺	2,65	5,36
Co ³⁺	2,72	5,42
Ga ³⁺	2,78	5,57
Gd ³⁺	2,86	5,40
Sm ³⁺	3,05	5,46
Eu ³⁺	3,06	5,45
Nd ³⁺	3,10	5,68
Al ³⁺	3,19	6,38
Pr ³⁺	3,20	5,71



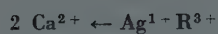
Substituierendes Kation	H	H°
Sc ³⁺	2,14	5,57
Sb ³⁺	2,47	5,86
In ³⁺	2,57	5,93
Ti ³⁺	2,68	6,31
Yb ³⁺	2,80	6,25
Y ³⁺	2,92	6,72
V ³⁺	2,99	6,89
Mn ³⁺	3,05	6,57
Fe ³⁺	3,07	6,73
Dy ³⁺	3,09	6,67
As ³⁺	3,17	6,71
Tb ³⁺	3,19	6,80
Cr ³⁺	3,24	6,98
Tl ³⁺	3,33	7,11
Rh ³⁺	3,35	7,11
Gd ³⁺	3,44	7,16
Co ³⁺	3,45	7,18
Ga ³⁺	3,48	7,33
Sm ³⁺	3,65	7,22
Eu ³⁺	3,66	7,20
Nd ³⁺	3,70	7,43
Pr ³⁺	3,80	7,47
Al ³⁺	3,84	8,14



Substituierendes Kation	H	H*
Dy ³⁺	1,56	3,74
Eu ³⁺	1,56	3,79
Sm ³⁺	1,56	3,80
Gd ³⁺	1,57	3,77
Tb ³⁺	1,59	3,81
Y ³⁺	1,60	3,76
Yb ³⁺	1,67	3,94
La ³⁺	1,83	4,26
Sc ³⁺	2,82	5,79
Ti ³⁺	2,86	5,51
In ³⁺	3,09	6,04
Bi ³⁺	3,21	6,26
Sb ³⁺	3,36	6,59
Ti ³⁺	5,05	9,72
V ³⁺	5,29	10,15
Mn ³⁺	5,71	10,72
As ³⁺	7,04	13,12
Fe ³⁺	7,04	13,21
Cr ³⁺	7,30	13,65
Rh ³⁺	8,03	14,98
Co ³⁺	8,23	15,30



Substituierendes Kation	H	H*
Eu ³⁺	2,27	4,15
Sm ³⁺	2,28	4,16
Dy ³⁺	2,29	4,10
Gd ³⁺	2,30	4,13
Tb ³⁺	2,32	4,17
Y ³⁺	2,36	4,13
Yb ³⁺	2,40	4,30
La ³⁺	2,56	4,62
Sc ³⁺	3,70	6,16
Ti ³⁺	3,89	5,88
In ³⁺	4,08	6,40
Bi ³⁺	4,20	6,63
Sb ³⁺	4,34	6,95
Ti ³⁺	6,08	10,08
V ³⁺	6,32	10,52
Mn ³⁺	6,86	11,08
Fe ³⁺	8,23	13,58
As ³⁺	8,26	13,48
Cr ³⁺	8,50	14,01
Rh ³⁺	9,28	15,35
Co ³⁺	9,51	15,66



Substituierendes Kation	H	H*
Eu ³⁺	2,12	3,92
Sm ³⁺	2,13	3,92
Dy ³⁺	2,13	3,87
Gd ³⁺	2,14	4,01
Tb ³⁺	2,17	3,94
Y ³⁺	2,20	3,90
Yb ³⁺	2,24	4,07
La ³⁺	2,41	4,39
Sc ³⁺	3,52	5,92
Tl ³⁺	3,66	5,64
In ³⁺	3,87	6,16
Bi ³⁺	3,99	6,39
Sb ³⁺	4,13	6,71
Ti ³⁺	5,88	9,84
V ³⁺	6,12	10,28
Mn ³⁺	6,64	10,84
Fe ³⁺	8,00	13,34
As ³⁺	8,02	13,24
Cr ³⁺	8,27	13,78
Rh ³⁺	9,04	15,11
Co ³⁺	9,26	15,43



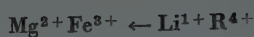
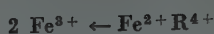
Substituierendes Kation	H	H*
Eu ³⁺	2,12	6,45
Sm ³⁺	2,13	6,45
Dy ³⁺	2,14	6,40
Gd ³⁺	2,15	6,43
Tb ³⁺	2,18	6,47
Y ³⁺	2,22	6,43
Yb ³⁺	2,25	6,60
La ³⁺	2,39	6,92
Sc ³⁺	3,50	8,45
Tl ³⁺	3,71	8,17
In ³⁺	3,89	8,70
Bi ³⁺	4,00	8,92
Sb ³⁺	4,12	9,25
Ti ³⁺	5,75	12,38
V ³⁺	5,96	12,81
Mn ³⁺	6,54	13,38
Fe ³⁺	7,82	15,87
As ³⁺	7,88	15,78
Cr ³⁺	8,08	16,31
Rh ³⁺	8,83	17,64
Co ³⁺	9,07	17,96



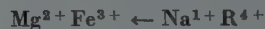
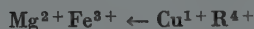
Substituierendes Kation	H	H*
Eu ³⁺	3,94	6,17
Sm ³⁺	3,95	6,18
Dy ³⁺	4,00	6,12
Gd ³⁺	4,01	6,15
Tb ³⁺	4,04	6,19
Yb ³⁺	4,12	6,32
Y ³⁺	4,14	6,15
La ³⁺	4,25	6,64
Sc ³⁺	5,70	8,17
Tl ³⁺	6,29	7,89
In ³⁺	6,36	8,41
Bi ³⁺	6,48	8,64
Sb ³⁺	6,56	8,97
Ti ³⁺	8,27	12,10
V ³⁺	8,49	12,53
Mn ³⁺	9,36	13,10
Fe ³⁺	10,67	15,59
As ³⁺	10,85	15,50
Cr ³⁺	10,98	16,03
Rh ³⁺	11,82	17,36
Co ³⁺	12,14	17,68



Substituierendes Kation	H	H*
Os ⁴⁺	1,81	3,79
W ⁴⁺	1,86	3,72
Ir ⁴⁺	1,88	3,86
Mo ⁴⁺	1,90	3,86
Ti ⁴⁺	1,92	3,92
Sn ⁴⁺	1,96	3,98
Ru ⁴⁺	2,03	3,98
V ⁴⁺	2,09	4,15
Pb ⁴⁺	2,38	4,59
Pt ⁴⁺	2,69	5,08
Zr ⁴⁺	2,77	4,89
Mn ⁴⁺	2,91	5,28
Hf ⁴⁺	2,98	4,83
Pd ⁴⁺	3,07	5,54
Ge ⁴⁺	3,56	6,42



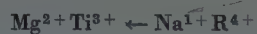
Substituierendes Kation	H	H*	Substituierendes Kation	H	H _I	H*	H _E
W ⁴⁺	1,68	3,19	W ⁴⁺	1,33	1,15	3,39	1,19
Os ⁴⁺	1,68	3,27	Os ⁴⁺	1,45	1,22	3,47	1,18
Ir ⁴⁺	1,75	3,34	Ir ⁴⁺	1,52	1,28	3,54	1,21
Mo ⁴⁺	1,77	3,33	Mo ⁴⁺	1,54	1,32	3,53	1,19
Ti ⁴⁺	1,79	3,40	Ti ⁴⁺	1,57	1,35	3,60	1,24
Sn ⁴⁺	1,83	3,46	Sn ⁴⁺	1,61	1,43	3,66	1,27
Ru ⁴⁺	1,89	3,46	Ru ⁴⁺	1,67	1,43	3,66	1,22
V ⁴⁺	1,96	3,62	V ⁴⁺	1,76	1,52	3,82	1,34
Pb ⁴⁺	2,25	4,06	Pb ⁴⁺	2,10	1,97	4,26	1,58
Pt ⁴⁺	2,56	4,55	Hf ⁴⁺	2,12	1,60	4,50	2,06
Zr ⁴⁺	2,57	4,36	Zr ⁴⁺	2,20	1,75	4,56	2,00
Hf ⁴⁺	2,77	4,30	Pt ⁴⁺	2,47	2,09	4,75	1,85
Mn ⁴⁺	2,77	4,75	Mn ⁴⁺	2,71	2,35	4,95	1,80
Pd ⁴⁺	2,93	5,02	Pd ⁴⁺	2,90	2,55	5,22	1,94
Ge ⁴⁺	3,43	5,89	Ce ⁴⁺	3,58	2,32	6,42	3,49



Substituierendes Kation	H	H*	H _I	H _E	Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	2,29	4,98	1,68	1,99	W ⁴⁺	2,14	6,70
Os ⁴⁺	2,48	5,05	1,79	1,98	Os ⁴⁺	2,32	6,78
Ir ⁴⁺	2,58	5,13	1,87	2,01	Ir ⁴⁺	2,42	6,85
Mo ⁴⁺	2,63	5,12	1,92	1,99	Mo ⁴⁺	2,46	6,85
Ti ⁴⁺	2,63	5,19	1,94	2,04	Ti ⁴⁺	2,47	6,91
Sn ⁴⁺	2,68	5,24	2,08	2,07	Sn ⁴⁺	2,52	6,96
Ru ⁴⁺	2,82	5,24	2,06	2,02	Ru ⁴⁺	2,65	6,97
V ⁴⁺	2,87	5,41	2,13	2,14	V ⁴⁺	2,70	7,14
Hf ⁴⁺	3,03	6,09	2,11	2,86	Hf ⁴⁺	2,86	7,82
Zr ⁴⁺	3,16	6,15	2,28	2,80	Zr ⁴⁺	2,99	7,88
Pb ⁴⁺	3,23	5,85	2,59	2,38	Pb ⁴⁺	3,04	7,58
Pt ⁴⁺	3,61	6,34	2,73	2,65	Pt ⁴⁺	3,42	8,06
Mn ⁴⁺	3,98	6,54	3,06	2,60	Mn ⁴⁺	3,78	8,27
Pd ⁴⁺	4,18	6,80	3,26	2,73	Pd ⁴⁺	3,97	8,53
Ce ⁴⁺	4,52	8,01	2,85	4,29	Ce ⁴⁺	4,30	9,74



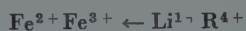
Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	1,41	2,20
Mo ⁴⁺	1,63	2,35
Ti ⁴⁺	1,74	2,53
Os ⁴⁺	1,82	2,67
Sn ⁴⁺	1,85	2,68
Ir ⁴⁺	1,91	2,78
Hf ⁴⁺	1,92	2,97
V ⁴⁺	1,95	2,79
Zr ⁴⁺	2,00	3,02
Ru ⁴⁺	2,10	2,95
Pb ⁴⁺	2,42	3,43
Mn ⁴⁺	3,01	4,13
Ce ⁴⁺	3,13	4,63
Pt ⁴⁺	3,25	4,57
Pd ⁴⁺	3,84	5,27
Ge ⁴⁺	4,31	5,99



Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	2,29	6,76
Mo ⁴⁺	2,64	6,91
Ti ⁴⁺	2,72	7,09
Hf ⁴⁺	2,72	7,54
Os ⁴⁺	2,77	7,24
Sn ⁴⁺	2,83	7,24
Zr ⁴⁺	2,85	7,59
Ir ⁴⁺	2,89	7,34
V ⁴⁺	2,98	7,35
Ru ⁴⁺	3,17	7,52
Pb ⁴⁺	3,46	8,00
Ce ⁴⁺	3,92	9,20
Mn ⁴⁺	4,19	8,69
Pt ⁴⁺	4,29	9,14
Pd ⁴⁺	5,00	9,83
Ge ⁴⁺	5,42	10,56



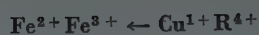
Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	2,45	5,04
Mo ⁴⁺	2,82	5,19
Ti ⁴⁺	2,90	5,37
Hf ⁴⁺	2,90	5,82
Os ⁴⁺	2,95	5,51
Sn ⁴⁺	3,02	5,52
Zr ⁴⁺	3,03	5,87
Ir ⁴⁺	3,08	5,62
V ⁴⁺	3,16	5,63
Ru ⁴⁺	3,36	5,79
Pb ⁴⁺	3,66	6,27
Ce ⁴⁺	4,14	7,47
Mn ⁴⁺	4,41	6,96
Pt ⁴⁺	4,51	7,42
Pd ⁴⁺	5,24	8,10
Ge ⁴⁺	5,67	8,83



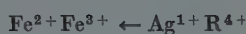
Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	1,74	5,35
Os ⁴⁺	1,89	5,43
Ir ⁴⁺	1,97	5,50
Mo ⁴⁺	2,00	5,50
Ti ⁴⁺	2,02	5,56
Sn ⁴⁺	2,06	5,62
Ru ⁴⁺	2,16	5,62
V ⁴⁺	2,23	5,79
Hf ⁴⁺	2,48	6,47
Pb ⁴⁺	2,56	6,23
Zr ⁴⁺	2,58	6,53
Pt ⁴⁺	2,93	6,72
Mn ⁴⁺	3,23	6,92
Pd ⁴⁺	3,42	7,18
Ce ⁴⁺	3,89	8,39



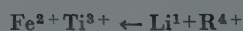
Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	2,29	8,02
Os ⁴⁺	2,50	8,09
Ir ⁴⁺	2,60	8,17
Ti ⁴⁺	2,64	8,23
Mo ⁴⁺	2,64	8,16
Sn ⁴⁺	2,70	8,28
Ru ⁴⁺	2,84	8,28
V ⁴⁺	2,88	8,45
Hf ⁴⁺	2,98	9,13
Zr ⁴⁺	3,12	9,19
Pb ⁴⁺	3,22	8,89
Pt ⁴⁺	3,59	9,38
Mn ⁴⁺	3,97	9,58
Pd ⁴⁺	4,16	9,85
Ce ⁴⁺	4,40	11,05



Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	1,61	3,54
Os ⁴⁺	1,75	3,61
Ir ⁴⁺	1,83	3,68
Mo ⁴⁺	1,85	3,68
Ti ⁴⁺	1,88	3,74
Sn ⁴⁺	1,92	3,80
Ru ⁴⁺	2,00	3,80
V ⁴⁺	2,08	3,97
Hf ⁴⁺	2,39	4,65
Pb ⁴⁺	2,42	4,41
Zr ⁴⁺	2,48	4,71
Pt ⁴⁺	2,80	4,90
Mn ⁴⁺	3,07	5,10
Pd ⁴⁺	3,26	5,36
Ce ⁴⁺	3,85	6,57



Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	2,21	5,29
Os ⁴⁺	2,40	5,37
Ir ⁴⁺	2,49	5,44
Mo ⁴⁺	2,54	5,44
Ti ⁴⁺	2,54	5,50
Sn ⁴⁺	2,60	5,56
Ru ⁴⁺	2,72	5,56
V ⁴⁺	2,78	5,73
Hf ⁴⁺	2,94	6,41
Zr ⁴⁺	3,07	6,47
Pb ⁴⁺	3,12	6,17
Pt ⁴⁺	3,50	6,65
Mn ⁴⁺	3,86	6,86
Pd ⁴⁺	4,05	7,12
Ce ⁴⁺	4,40	8,33



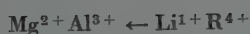
Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	1,85	5,42
Mo ⁴⁺	2,13	5,57
Ti ⁴⁺	2,22	5,75
Os ⁴⁺	2,29	5,89
Hf ⁴⁺	2,31	6,19
Sn ⁴⁺	2,33	5,90
Ir ⁴⁺	2,39	6,00
Zr ⁴⁺	2,41	6,25
V ⁴⁺	2,46	6,01
Ru ⁴⁺	2,63	6,17
Pb ⁴⁺	2,92	6,65
Ce ⁴⁺	3,49	7,85
Mn ⁴⁺	3,57	7,35
Pt ⁴⁺	3,73	7,79
Pd ⁴⁺	4,37	8,49



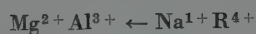
Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	2,46	8,08
Mo ⁴⁺	2,83	8,23
Hf ⁴⁺	2,86	8,86
Ti ⁴⁺	2,90	8,41
Os ⁴⁺	2,95	8,55
Zr ⁴⁺	3,00	8,91
Sn ⁴⁺	3,02	8,56
Ir ⁴⁺	3,07	8,66
V ⁴⁺	3,17	8,67
Ru ⁴⁺	3,36	8,83
Pb ⁴⁺	3,64	9,31
Ce ⁴⁺	4,03	10,51
Mn ⁴⁺	4,39	10,01
Pt ⁴⁺	4,45	10,46
Pd ⁴⁺	5,18	11,15



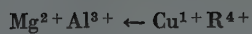
Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	1,72	3,60
Mo ⁴⁺	1,97	3,75
Ti ⁴⁺	2,07	3,93
Os ⁴⁺	2,14	4,07
Sn ⁴⁺	2,18	4,08
Hf ⁴⁺	2,21	4,38
Ir ⁴⁺	2,25	4,18
Zr ⁴⁺	2,30	4,43
V ⁴⁺	2,30	4,19
Ru ⁴⁺	2,46	4,35
Pb ⁴⁺	2,77	4,83
Mn ⁴⁺	3,40	5,53
Ce ⁴⁺	3,42	6,03
Pt ⁴⁺	3,60	5,98
Pd ⁴⁺	4,22	6,67



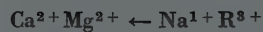
Substituierendes Kation	H	H*
V ⁴⁺	1,66	3,69
W ⁴⁺	1,71	3,89
Ti ⁴⁺	1,73	3,81
Mo ⁴⁺	1,97	4,11
Mn ⁴⁺	1,98	3,97
Pt ⁴⁺	2,06	4,20
Ir ⁴⁺	2,15	4,38
Os ⁴⁺	2,15	4,41
Ru ⁴⁺	2,23	4,41
Pd ⁴⁺	2,41	4,55
Sn ⁴⁺	2,45	4,78
Ge ⁴⁺	2,64	4,92
Si ⁴⁺	3,54	6,15



Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	2,53	7,20
V ⁴⁺	2,61	6,99
Ti ⁴⁺	2,64	7,12
Mo ⁴⁺	2,91	7,42
Pt ⁴⁺	3,03	7,51
Os ⁴⁺	3,04	7,72
Ir ⁴⁺	3,06	7,68
Sn ⁴⁺	3,06	8,09
Mn ⁴⁺	3,07	7,28
Ru ⁴⁺	3,22	7,72
Pd ⁴⁺	3,50	7,86
Ge ⁴⁺	3,67	8,23
Si ⁴⁺	4,56	9,45



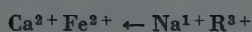
Substituierendes Kation	H	H*
W ⁴⁺	2,69	5,48
V ⁴⁺	2,79	5,27
Ti ⁴⁺	2,81	5,40
Mo ⁴⁺	3,09	5,70
Pt ⁴⁺	3,21	5,79
Os ⁴⁺	3,22	5,99
Ir ⁴⁺	3,24	5,96
Mn ⁴⁺	3,26	5,55
Ru ⁴⁺	3,41	5,99
Sn ⁴⁺	3,56	6,37
Pd ⁴⁺	3,70	6,14
Ge ⁴⁺	3,87	6,51
Si ⁴⁺	4,78	7,73



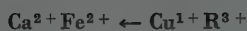
Substituierendes Kation	H	H*
Sc ³⁺	1,65	3,74
Yb ³⁺	1,83	4,20
Dy ³⁺	2,08	4,59
Ti ³⁺	2,10	4,38
Y ³⁺	2,14	4,64
Tb ³⁺	2,15	4,71
V ³⁺	2,16	4,49
Mn ³⁺	2,40	4,64
Sb ³⁺	2,54	5,04
In ³⁺	2,55	5,00
Fe ³⁺	2,76	5,30
As ³⁺	2,81	5,28
Cr ³⁺	2,85	5,42
Rh ³⁺	3,08	5,77
Ga ³⁺	3,12	5,82
Co ³⁺	3,16	5,85
Al ³⁺	3,31	6,23
Tl ³⁺	3,98	7,26



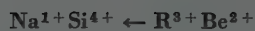
Substituierendes Kation	H	H'
Sc ³⁺	2,39	4,10
Yb ³⁺	2,50	4,56
Dy ³⁺	2,77	4,95
Tb ³⁺	2,85	5,07
Y ³⁺	2,85	5,00
Ti ³⁺	2,90	4,74
V ³⁺	2,96	4,86
Mn ³⁺	3,31	5,01
Sb ³⁺	3,39	5,40
In ³⁺	3,42	5,37
Fe ³⁺	3,66	5,67
As ³⁺	3,76	5,64
Cr ³⁺	3,76	5,78
Rh ³⁺	4,01	6,13
Ga ³⁺	4,06	6,18
Co ³⁺	4,13	6,22
Al ³⁺	4,21	6,59
Tl ³⁺	4,94	7,62



Substituierendes Kation	H	H'
Sc ³⁺	1,56	3,62
Sb ³⁺	1,84	3,91
Yb ³⁺	1,91	4,30
In ³⁺	1,92	3,98
Ti ³⁺	2,09	4,35
Dy ³⁺	2,18	4,72
Y ³⁺	2,24	4,77
Tb ³⁺	2,26	4,84
Mn ³⁺	2,38	4,61
Fe ³⁺	2,44	4,78
V ³⁺	2,45	4,94
As ³⁺	2,50	4,76
Gd ³⁺	2,50	5,21
Cr ³⁺	2,62	5,03
Sm ³⁺	2,67	5,26
Eu ³⁺	2,68	5,25
Tl ³⁺	2,71	5,16
Rh ³⁺	2,72	5,16
Nd ³⁺	2,72	5,48
Co ³⁺	2,80	5,23
Pr ³⁺	2,81	5,52
Bi ³⁺	3,20	6,01
La ³⁺	3,89	7,04



Substituierendes Kation	H	H*
Sc ³⁺	2,27	3,98
Yb ³⁺	2,56	4,67
Sb ³⁺	2,62	4,27
In ³⁺	2,73	4,34
Dy ³⁺	2,85	5,08
Ti ³⁺	2,86	4,72
Y ³⁺	2,93	5,13
Tb ³⁺	2,94	5,21
Gd ³⁺	3,19	5,57
Eu ³⁺	3,19	5,61
Sm ³⁺	3,21	5,63
V ³⁺	3,23	5,30
Mn ³⁺	3,26	4,98
Fe ³⁺	3,30	5,14
Nd ³⁺	3,37	5,84
Pr ³⁺	3,39	5,88
As ³⁺	3,40	5,12
Cr ³⁺	3,49	5,39
Tl ³⁺	3,59	5,52
Rh ³⁺	3,60	5,52
Co ³⁺	3,71	5,59
Bi ³⁺	4,06	6,38
La ³⁺	4,44	7,40



Substituierendes Kation	H	H*
In ³⁺	2,68	14,39
Yb ³⁺	2,70	8,53
Y ³⁺	2,84	9,83
Tl ³⁺	2,85	17,60
Dy ³⁺	2,97	9,69
Gd ³⁺	3,00	9,82
Sb ³⁺	3,05	16,09
Tb ³⁺	3,05	10,04
Sm ³⁺	3,14	9,96
Eu ³⁺	3,15	9,93
Sc ³⁺	3,16	13,64
Nd ³⁺	3,19	10,47
Pr ³⁺	3,26	10,55
La ³⁺	3,28	10,57
Bi ³⁺	3,72	22,12
Mn ³⁺	4,09	28,79
Ti ³⁺	4,72	25,71
As ³⁺	4,73	36,17



Substituierendes Kation	H	H*
La ³⁺	2,70	9,12
Pr ³⁺	3,27	12,06
Bi ³⁺	3,28	21,89
Nd ³⁺	3,29	12,41
Sm ³⁺	3,43	12,70
Eu ³⁺	3,44	12,65
Gd ³⁺	3,47	13,53
Tb ³⁺	3,77	15,08
Y ³⁺	3,85	16,78
Dy ³⁺	3,89	15,78
Ti ³⁺	4,26	34,66
Yb ³⁺	4,44	18,53
In ³⁺	5,27	40,01
Sb ³⁺	6,25	45,68

Substitution	H	H*
Na ¹ + Si ⁴ + \leftarrow Ca ² + Al ³ +	3,92	6,09
Na ¹ + Ta ⁵ + \leftarrow Ca ² + Ti ⁴ +	1,60	3,37
Na ¹ + Nb ⁵ + \leftarrow Ca ² + Ti ⁴ +	1,68	3,38
K ¹ + Si ⁴ + \leftarrow Sr ² + Al ³ +	3,98	6,39
K ¹ + Si ⁴ + \leftarrow Ba ² + Al ³ +	3,98	5,94
Mg ² + Ca ² + \leftarrow Fe ³ + Na ¹ +	2,76	5,30
Mg ² + Ca ² + \leftarrow Al ³ + Li ¹ +	4,12	7,95
Mg ² + Ca ² + \leftarrow Al ³ + Na ¹ +	3,31	6,23
Mg ² + Si ⁴ + \leftarrow Sc ³ + Al ³ +	3,26	4,91
Mg ² + Si ⁴ + \leftarrow W ⁴ + Be ² +	2,22	6,99
Mg ² + Si ⁴ + \leftarrow Sn ⁴ + Be ² +	1,88	6,97
Mg ² + Si ⁴ + \leftarrow Mo ⁴ + Be ² +	1,98	7,58
Ca ² + Al ³ + \leftarrow Na ¹ + Ti ⁴ +	1,97	3,76
Ca ² + Al ³ + \leftarrow Mg ² + Y ³ +	6,37	7,35
Ca ² + P ⁵ + \leftarrow Yb ³ + Si ⁴ +	2,11	2,86
Ca ² + Ti ⁴ + \leftarrow Y ³ + Al ³ +	1,60	2,60
Fe ² + Si ⁴ + \leftarrow Sn ⁴ + Be ² +	1,79	6,30
Fe ² + Si ⁴ + \leftarrow Mo ⁴ + Be ² +	1,93	7,02
Fe ² + Si ⁴ + \leftarrow W ⁴ + Be ² +	2,17	6,52
Sc ³ + P ⁵ + \leftarrow Zr ⁴ + Si ⁴ +	1,73	2,49
Sc ³ + Nb ⁵ + \leftarrow Fe ² + Mo ⁶ +	1,97	2,47
Sc ³ + Ta ⁵ + \leftarrow Fe ² + Mo ⁶ +	2,23	2,73
Y ³ + Al ³ + \leftarrow Na ¹ + Nb ⁵ +	2,67	8,79
2 Sn ⁴ + \leftarrow Sc ³ + Nb ⁵ +	1,73	3,03

Tabellengruppe III.

Tabellenerklärung

Metallsubstitution

$H_a = R_{AB} \cdot I_{AB} \cdot E_{AB}$
 $H_{aI} = R_{AB} \cdot I_{AB}$
 $H_{aE} = R_{AB} \cdot E_{AB}$
 $Fe^{II} \leftarrow R^{II}$ in Pyrit und Pyrrhotin

R ^{II}	H _a	H _{aI}	H _{aE}
Fe	1,00	1,00	1,00
Co	1,32	1,28	1,27
Ni	1,58	1,53	1,49
Ru	1,63	1,31	1,57
Os	1,65	1,30	1,61
Ir	2,07	1,63	2,00
Rh	2,11	1,66	2,00
Mn	2,49	2,11	2,36
Pd	2,52	2,08	2,20
Ag	2,55	2,34	2,14
Pt	2,60	2,04	2,31
Au	3,29	2,36	2,74

Metalloidsubstitution

$H_a^* = R_{AB} \cdot A_{AB} \cdot E_{AB}$
 $H_a^{**} = R_{AB} \cdot A_{AB}$
 $H_a^{***} = R_{AB} \cdot E_{AB}$
 $Zn^{II} \leftarrow R^{II}$ in Zinkblende

R ^{II}	H _a	H _{aI}	H _{aE}
Zn	1,00	1,00	1,00
Cd	1,53	1,53	1,44
Bc	1,84	1,84	1,83
Mg	1,85	1,47	1,52
Hg	1,95	1,54	1,83

S ← Se, Te, O in Pyrit, Pyrrhotin und Zinkblende

Metalloid	H _a [*]	H _a ^{**}	H _a ^{***}
S	1,00	1,00	1,00
Se	—	—	1,43
Te	—	—	2,43
O	8,09	5,78	5,48

ZUSAMMENFASSUNG

Im Jahre 1948 befassten wir uns vom lagerstättenkundlichen Gesichtspunkte mit der »Seihung« der Spurenelemente in den Mineralien der magmatischen Gesteine. In unserem Bestreben nach Weiterentwicklung dieser auf die mehr oder weniger starke diadoche Neigung der Elemente (Ionen, Atome) aufgebauten Untersuchungen wurde die eingehendere Erforschung der Substituierbarkeit einzelner Hauptelemente durch andere Elemente für notwendig erachtet. Als Resultat dieser Untersuchungen errechneten wir für jedes Hauptelement Substituierbarkeits-Wahrscheinlichkeitsreihen. Bei deren Bildung trachteten wir im Falle von Ionengittern von den strukturellen Eigenschaften der Ionen, im Falle von Atomgittern aber von den strukturellen Eigenschaften der Atome alle jene zu berücksichtigen, die nach unseren Kenntnissen in der Diadochie eine Rolle spielen können. Im Falle von Ionengittern glauben wir die Substituierbarkeit-Wahrscheinlichkeit, d. h. die Neigung zur Diadochie im Falle von Einzelsubstitution und von Ionen A und B gleicher Wertigkeit auf Grund der Formel

$$H = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{I_n}{I_k} \cdot \frac{E_n}{E_k} = R_{AB} \cdot I_{AB} \cdot E_{AB}$$

berechnen zu können, wo r_n^3 das Ionenvolum des grösseren, r_k^3 das des kleineren Kations, R_{AB} das Verhältnis dieser beiden Volumina (der grössere Wert im Zähler des Verhältnisbruches), I_n die volle Ionisationsenergie des grösseren, I_k aber die des kleineren, I_{AB} das Verhältnis dieser beiden Ionisationsenergien (der grössere Wert im Zähler des Verhältnisbruches), E_n die Elektro-negativität des-Ions grösserer, E_k die des kleineren, E_{AB} das Verhältnis dieser beiden Elektro-negativitäten (der grössere Wert im Zähler des Verhältnisbruches) bedeutet. Der Wert H ist kurz der *Substituierbarkeitsindex*.

Wir errechneten Substituierbarkeitsindizes auch so, dass der obigen Formel einmal der Wert $I_n/I_k = I_{AB}$, ein anderesmal der Wert $E_n/E_k = E_{AB}$ entfiel. Wir führten ferner Untersuchungen auch derart aus, dass wir dem Wert $r_n^3/r_k^3 = R_{AB}$ einfach das Radienverhältnis r_n/r_k substituieren. Als am besten entsprechend halten wir jedoch die Berechnungsweise gemäss der angegebenen H -Formel.

In den gesteinsbildenden Mineralien ist bekanntlich auch die Substitution durch Ionen abweichender Wertigkeit (Abfangen und Admission) möglich (Typus $AB \leftarrow CD$). In diesem Falle ist jedoch die Sicherung der elektrostatischen Neutralität der Struktur erforderlich, was in der Regel durch den gleichzeitigen Eintritt eines anderen Ions abweichender Wertigkeit geschieht, das den Ladungsüberschuss oder Ladungsmangel ausgleicht. In einem solchen Fall glauben wir die Substituierbarkeits-Wahrscheinlichkeit gemäss der nachstehenden Formel berechnen zu können:

$$H = \frac{I_{\delta}}{2} (R_{AC} \cdot E_{AC} + R_{BD} \cdot E_{BD}),$$

wo I_{δ} das Verhältnis der Summe der vollen Ionisationsenergien der zu substituierenden Kationen A und B zur Summe der vollen Ionisationsenergien der substituierenden Kationen C und D (der grössere Wert im Zähler des Verhältnisbruches), R_{AC} das Volumverhältnis des Kations A und des dieses substituierenden Kations C , R_{BD} das Volumverhältnis des Kations B und des dieses substituierenden Kations D (der grössere Wert in beiden Fällen im Zähler des Verhältnisbruches), E_{AC} das Verhältnis der Elektro-negativitäten des Kations A und des an dessen Stelle tretenden Kations C (der grössere Wert im Zähler des Verhältnisbruches), E_{BD} das Verhältnis der Elektro-negativitäten des an die Stelle des Kations B tretenden Kations D (der grössere Wert im Zähler des Verhältnisbruches) bedeutet.

Wir errechneten Substituierbarkeitsindizes auch mit der für zweifache Substitution angegebenen Formel H , bei Fortlassung der Elektro-negativitätsverhältnisse.

Ferner verfahren wir auch so, dass wir an Stelle der Summe der vollen Ionisationsenergien der zu substituierenden Kationen A und B , sowie jener der substituierenden Kationen C und D , für die einzelnen substituierenden Kationenpaare das volle Ionisationsenergienverhältnis der einzelnen substituierenden Kationenpaare, also für die Paare A und C , sowie für die Paare B und D gesondert errechneten:

$$H^* = \frac{R_{AC} \cdot I_{AC} \cdot E_{AC} + R_{BD} \cdot I_{BD} \cdot E_{BD}}{2},$$

wo I_{AC} das Verhältnis der vollen Ionisationsenergie des Kations A zu der des Kations C , I_{BD} das selbe des Kations B zu der des Kations D bedeutet (in beiden Fällen der grössere Wert im Zähler

des Verhältnisbruches). Die so gewonnenen Werte halten wir jedoch für weniger entsprechend, als die nach der Formel H berechneten Werte.

Bezüglich der zweifachen Substitution führten wir übrigens Berechnungen auch derart aus, dass wir aus der H* Formel einmal das Verhältnis der vollen Ionisationsenergien, ein anderes mal das Verhältnis der Elektronegativitäten wegliessen.

Im Falle sulfidischer Atomgitter kann man die Wahrscheinlichkeit der Substituierbarkeit für Metalle gleicher Wertigkeit auf Grund der Formel H berechnen, mit dem Unterschied, dass man anstatt der Ionenradien die der Koordination entsprechenden Atomradien berücksichtigt. Auf diese Weise untersuchten wir in den drei häufigen sulfidischen Erzmineralien der magmatischen Gesteine: im Pyrit, im Pyrrhotin und in der Zinkblende die Substituierbarkeitsverhältnisse des Metalls. Wir rechneten übrigens auch so, dass wir einmal die vollen Ionisationsenergien, ein anderes mal die Elektronegativitäten aus der H-Formel wegliessen.

Wir untersuchten in diesen Sulfiden auch die Substituierbarkeit des Schwefels durch Selen, Tellur oder Sauerstoff. Die in diesem Falle verwendete Formel unterscheidet sich von der für die Substitution des Metalls verwendeten Formel nur darin, dass an Stelle der vollen Ionisationsenergie die Elektronenaffinität tritt. Da uns die Elektronenaffinität des S'' und des Te'' fehlt, führten wir die Berechnung ihrer Substituierbarkeitsindizes ohne Berücksichtigung dieses Umstandes aus.

Würde im Falle von Ionengittern die Frage der Anionensubstitution auftreten, dann muss bei der Berechnung gleichfalls die Elektronenaffinität berücksichtigt werden. Die für sulfidische Atomgitter angegebene Formel ist auch im Falle von Ionengittern verwendbar, mit dem Unterschied, dass an Stelle des Verhältnisses der Metalloidatomvolumina das Anionenvolumenverhältnis zu setzen ist.

Zum Schluss stellen wir durch Beispiele die Verwendbarkeit der Substituierbarkeitsindizes unter Beweis.

SCHRIFTTUM

1. Vendel, M.: Zusammenhänge zwischen Gesteinsprovinzen und Metallprovinzen. Magyar Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem bányá- és kohómérnöki osztályának Közleményei. (Mitteilungen der berg- und hüttenmänn. Abteilung der Ungarischen Universität für technische und Wirtschaftswiss. Sopron). 1948—1949, **17**, 206—324.
2. Sullivan, C. J.: Ore and granitization. *Economic Geology*, 1948, **43**, 471—498.
3. Szádeczky-Kardoss, E.: *Geokémia I. Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar jegyzetei*. 1952. Újabb kiadása, 1953. (*Geochemie I. Notizen der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Loránd Eötvös-Universität*).
4. Vendel, M.: Ércutatásunk helyzete és teendői. Az MTA egy tervezett kutatási ankétjára készített tanulmány. 1953. október 7. Sajtó alatt. (Lage und Agenden unserer Erzforschung. Für eine geplante Forschungsenquête der Ung. Akademie d. Wissenschaften redigierte Studie 7. Oktober 1953. Im Druck befindlich.)
5. Goldschmidt, V. M.: The principles of distribution of chemical elements and rocks. *Journ. Chem. Soc.*, 1937, 655—673.
6. Rankama, K.—Sahama, Th. G.: *Geochemistry*, 1950.
7. Wickman, F. E.: Some aspects of geochemistry of igneous rocks and of differentiation by crystallization. *Geol. Fören. Förhandl. Stockholm*, 1943, **65**, 371—396.
8. Fyfe, W. S.: Isomorphism and bond type. *The Amer. Mineral.*, 1951, **36**, 538—542.
9. Neumann, H.: Notes on the mineralogy and geochemistry of zinc. *Miner. Mag.*, 1949, **28**, 575—581.
10. Ahrens, H. F.: The use of ionization potentials. Part. 2. Anion affinity and geochemistry. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 1953, **3**, 1—29.
11. Gruner, J. W.: An attempt to arrange silicates in the order of reaction energies at relatively low temperatures. *Amer. Mineral.*, 1950, **35**, 137—148.
12. Buerger, M. J.: The structural nature of the mineralizer action of fluorine and hydroxyl. *Amer. Mineral.*, 1948, **33**, 744—747.
13. Szádeczky-Kardoss, E.: Über zwei neue Wertigkeitsregeln und die geochemische Gruppierung der Elemente. *Acta Geologica*, **I**, 1—4, 1952.
14. Szádeczky-Kardoss, E.: *Geokémiai irányelvek a nyersanyagkutatásban* (Geochemische Richtprinzipien in der Rohstoffschürfung). *Földtani Közlöny*, **81**, 1951.
15. Szádeczky-Kardoss, E.: A geokémia szerepe a korszerű ásványi nyersanyagkutatásban (Die Rolle der Geochemie in der zeitgemässen mineralischen Rohstoffschürfung). *Magyar Kémikusok Lapja*, **7**, 1952.

16. *Szādeczky-Kardoss, E.*: Studien über die geochemische Migration der Elemente I.: Die Ionenwichte und ihre geochemische Rolle. Acta Geologica, II, 1953.
17. *Szādeczky-Kardoss, E.*: Studien über die geochemische Migration der Elemente II.: Die Absonderung der Magmaprovinzen. Acta Geologica, II, 1953.
18. *Fersman, A.*: Energy indices in Geochemistry. C. R. Acad. sci. de l'URSS, 1935, 2, 266—269.
19. *Fersman, A.*: The EK-System. C. R. Acad. sci. de l'URSS, 1935, 2, 564—566.
20. *Kapustinsky, A. F.*: Allgemeine Formel für die Gitterenergie von Kristallen beliebiger Struktur. Zs. phys. Chem., 1933, B. 22, 257—260.
21. *Wedepohl, K. H.*: Untersuchungen zur Geochemie des Zinks. Geochim. et Cosmochim. Acta, 1933, 3, 93—142.
22. *Shaw, D. M.*: The camouflage principle and trace-element distribution in magmatic minerals. Journ. of Geol., 1953, 61, 142—151.
23. *Ramberg, H.*: Chemical bonds and distribution of cations in silicates. Journ. Geol., 1952, 60, 331—355.
24. *Бетехтин, А. Г.*: Об основном законе геохимии. Изв. Ак. Наук СССР, сер. геол., 1952, 3, 6—26.
25. *Pauling, L.*: The nature of the chemical bond. 1948.
26. *Pauling, L.—Huggins, N. L.*: Covalent radii of atoms and interatomic distances in crystals containing electron-pair bonds. Zeitschr. f. Krist., 1944, 87, 205—233.
27. *Nāray-Szabó, I.*: Kristálykémia (Krystalchemie). 1944.
28. *Сауков, А. А.*: Геохимия. 2. изд. 1951.
29. *Landolt—Börnstein*: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Auflage, Atom- und Molekularphysik, I, 1950.
30. *Haissinsky, M.*: Échelle des électronégativités de *Pauling* et chaleurs de formation des composés inorganiques. Journal de Physique et le Radium, 1946, 7, 7—11.
31. *Таусэн, Л. В.*: К вопросу об энергетике гетероэвалентного изоморфизма в силикатах. Доклады Акад. Наук СССР, 1950, 72, 347—350.

ЗАМЕЩАЕМОСТЬ ИОНОВ И АТОМОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ГЕОХИМИИ

М. ВЕНДЕЛЬ

Резюме

В 1948 году автор занимался фильтрацией примесных элементов в минералах магматических пород с точки зрения учения о месторождениях. С целью дальнейшего развития этих исследований, основанных на более или менее сильной диадохской склонности элементов (ионов, атомов), он счел нужным более подробное изучение замещаемости отдельных главных элементов другими элементами. Как результат этих исследований получилось вычисление для каждого главного элемента рядов вероятности замещаемости. При их установлении автор стремился в случаях ионных решеток принять во внимание свойства структуры ионов, в случае же атомных решеток, учесть все те свойства структуры атома, которые по имеющимся сведениям играют роль в диадохии. В случае ионных решеток автор считает возможным вычислить вероятность замещаемости, т. е. склонность к диадохии, в случае единичного замещения и одинаковой валентности ионов A и B , на основании формулы:

$$H = \frac{r_n^3}{r_k^3} \cdot \frac{I_n}{I_k} \cdot \frac{E_n}{E_k} = R_{AB} \cdot I_{AB} \cdot E_{AB}$$

где r_n^3 выражает объем иона большего, r_k^3 — меньшего катиона, R_{AB} — отношение этих двух объемов (большее значение в числителе дроби отношения), I_n — полную энергию ионизации большего иона, I_k — иона с меньшей полной ионизационной энергией, I_{AB} — отношение этих двух ионизационных энергий (большее значение в числителе дроби отношения), E_n — электроотрицательность иона меньшей электроотрицательности, E_k — иона большей электроотрицательности, E_{AB} — отношение этих двух электроотрицательностей (большее значение в числителе дроби отношения). Значение H выражает вкратце индекс замещаемости.

Исчислены показатели замещаемости также таким образом, что из вышеприведенной формулы отбрасывали либо значение $I_n/I_k = I_{AB}$, либо значение $E_n/E_k = E_{AB}$. Далее проводятся исследования и таким образом, что попросту замещается значение

$r_n^3/r_k^3 = R_{AB}$ отношением радиусов r_n/r_k . Однако, автор считает наиболее соответствующим вышеприведенный способ вычисления согласно формуле H .

В порообразующих минералах, как известно, возможно также замещение ионами измененной валентности (закрепление и вступление), (тип $AB \leftarrow CD$). В этом случае необходимо, однако, обеспечение электростатической нейтральности структуры, что обыкновенно происходит с одновременным вступлением другого иона измененной валентности, что выравнивает избыток или излишек нагрузки. В подобных случаях автор считает возможным исчислить вероятность замещаемости согласно нижеследующей формуле:

$$H = \frac{I_\delta}{2} (R_{AC} \cdot E_{AC} + R_{BD} \cdot E_{BD})$$

I_δ означает отношение суммы полной ионизационной энергии, подлежащих замещению катионов A и B к сумме полной ионизационной энергии замещающих катионов C и D (большее значение в числителе дроби отношения), R_{AC} — отношение объемов катиона A и замещающего его катиона C (в обоих случаях большее значение в числителе дроби отношения), E_{AC} — отношение электроотрицательности катиона A и вступающего на его место катиона C (большее значение в числителе дроби отношения), E_{BD} — отношение электроотрицательности катиона B и вступающего на его место катиона D (большее значение в числителе дроби отношения).

Вычислены показатели замещаемости из приведенной для двойного замещения формулы H , отбрасывая отношения электроотрицательностей.

Кроме того, исчислялись отдельно отношения полной ионизационной энергии отдельных пар замещающих катионов, следовательно, для пар A и C или же для пар B и D , вместо того, чтобы вычислять сумму полных ионизационных энергий, подлежащих замещению катионов A и B и замещающих катионов C и D .

$$H^* = \frac{R_{AC} \cdot I_{AC} \cdot E_{AC} + R_{BD} \cdot I_{BD} \cdot E_{BD}}{2}$$

где I_{AC} означают отношение полной ионизационной энергии катиона A к таковой катиона C , I_{BD} — катиона B к катиону D (в обоих случаях большее значение в числителе дроби отношения). Автор считал, однако, полученные таким путем значения менее надежными, чем исчисленные по формуле H . Впрочем, касающиеся двойного замещения вычисления проводились и таким образом, что отбрасывались либо отношение полных ионизационных энергий, либо отношение электроотрицательностей.

В случае сульфидных атомных решеток, можно вычислить вероятность замещаемости металлов равной валентности на основании формулы H , с той разницей, что при этом вместо радиусов ионов учитываются соответствующие координации, атомные радиусы. Таким способом исследовались условия замещаемости металла в трех наиболее часто встречаемых сульфидных рудах магматической породы: пирите, пирротине и сфалерите. Впрочем, автор и тут отбросил из формулы H либо отношения полных ионизационных энергий, либо — электроотрицательностей.

Исследовалась также замещаемость серы в сульфидах с помощью селена, теллура и кислорода. Примененная в этом случае формула отличается от использованной для замещения металлов лишь тем, что на место полной ионизационной энергии входит электронная аффинность. Ввиду отсутствия электронной аффинности S'' и T'' , было проведено исчисление показателей их замещаемости, не учитывая этого обстоятельства.

Если бы в случае ионовых решеток выступил вопрос замещения анионов, то следовало бы также принять во внимание при вычислении электронную аффинность. Приведенная для сульфидных атомных решеток формула может быть применена также в случае ионовых решеток, с той разницей, что вместо отношения объемов металлоидных атомов, следовало бы поместить отношение объемов анионов.

В заключение приводятся на примерах доказательства применимости показателей, определяющих вероятность замещаемости.

Les Acta Geologica paraissent en russe, français, allemand et anglais et publient des travaux du domaine des sciences géologiques.

Les Acta Geologica sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume par an.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction et écrits à la machine à l'adresse suivante :

Acta Geologica, Budapest, 62. Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement annuel est de 110 forints.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultúra» (Budapest VI., Sztálin út 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

Die Acta Geologica veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der geologischen Wissenschaften in russischer, französischer, deutscher und englischer Sprache.

Die Acta Geologica erscheinen in Heften wechselnden Umfangs. Mehrere Hefte bilden jährlich einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, mit Maschine geschrieben, an folgende Adresse zu senden :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede Korrespondenz, bestimmt für die Redaktion und den Verlag zu senden.

Abonnementspreis pro Band 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen «Kultúra» (Budapest, VI., Sztálin út 21. Bankkonto Nr. : 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

The Acta Geologica publish papers on geological and relative subjects in Russian, French, German and English.

The Acta Geologica appear in parts of various size, making up one volume yearly. Manuscripts should be typed and addressed to :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate of subscription to the Acta Geologica is 110 forints a volume. Orders may be placed with «Kultúra» Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Sztálin út 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

INDEX

<i>Бардошиш, Дь.</i> : Новые данные по бокситовым месторождениям юго-западного Баконя (Венгрия) — <i>Bárdossy, Gy.</i> : New Data on Bauxite Occurrences of the Southwestern Bakony Mountains (Hungary)	1
<i>Földvári-Vogl, M., Koblenz V.</i> : Facteurs de la décomposition thermique des dolomies — Факторы термического разложения доломитов	15
<i>Gedeon, T. G.</i> : Aluminite (Websterite) of Gánt, Hungary — Гантский алюминит	27
<i>Kiss, J.</i> : Recherches sur les bauxites de la Hongrie — Исследования боксита в Венгрии	45
<i>Kretzoi, M.</i> : <i>Promimomys cor</i> n. g. n. sp., ein altertümlicher Arvicolide aus dem ungarischen Unterpleistozän — <i>Promimomys cor</i> n. g. n. sp., один из древних Арвиколид нижнего плейстоцена Венгрии	89
<i>Majzon, L.</i> : Paleozoic Foraminifera of the Bükk Mountains — Палеозойские фораминиферы в горах Бюкк	95
<i>Náray-Szabó, I., Szuk G.</i> : The Determination of the Optimal Water-Cement Ratio of Concrete by Electrical Means — Определение оптимального водоцементного отношения бетона электрическим способом	105
<i>Szádeczky-Kardoss, E.</i> : Das Verbindungspotential und seine Beziehungen zum Schmelzpunkt und zur Härte — Потенциал соединений и его отношение к точке плавления и твердости	115
<i>Szádeczky-Kardoss, E.</i> : Über die Energetik der magmatischen Gesteins- und Erzgebilde — К вопросу об энергетике магматических горных пород и рудных образований	163
<i>Sztrókay, K. I.</i> : Die Entstehung der Willemithphase bei der Röstung ungarischer Zink-schliche — Образование виллимитной фазы при прокаливании краевой обогащенной пыли цинка	173
<i>Tokody, L.</i> : Der Bentonit von Komló — Месторождение бентонита в районе Комло	185
<i>Vadász, E.</i> : Grosstektonische Grundlagen der Geologie Ungarns — Геологическая макроструктура Венгрии	207
<i>Vendel, M.</i> : Die Substituierbarkeit der Ionen und Atomen von geochemischem Gesichtspunkte. I. — Замещаемость ионов и атомов с точки зрения геохимии	245